ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 OCTOBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice sur IRWING LANGMUIR (1881-1957),
Correspondant pour les Divisions des Académiciens libres et des applications de la Science à l'Industrie,
par M. **HIPPOLYTE PARODI.**

IRWING LANGMUIR est né à Brooklyn (N. Y.) le 31 janvier 1881. Après avoir reçu une instruction élémentaire dans les écoles publiques américaines, il vint en France avec ses parents et y demeura trois ans. Retourné aux États-Unis il suivit les cours du Pratt Institute à Brooklyn, puis ceux de l'École des Mines de l'Université de Colombia où il obtint le diplôme d'Ingénieur métallurgiste. Revenu en Europe, il travailla à l'Université allemande de Göttingen où, en 1906, il acquit le grade de Docteur.

Jusqu'en 1909 il enseigna la Chimie au Stevens Institute of technology et il entra alors au laboratoire de recherche de la « General Electric Company » et c'est là qu'il travailla jusqu'à sa mort, le 16 août 1957.

Les travaux effectués par Irwing Langmuir sont extrêmement nombreux et ils ont été poursuivis dans des domaines très variés; tous portent la marque d'un esprit scientifique profond hanté par la vision des applications industrielles possibles. Le prix Nobel de Chimie qui lui a été décerné en 1932 pour ses recherches sur les couches de surface a couronné une œuvre essentiellement scientifique bien qu'orientée vers les applications pratiques.

Irwing Langmuir a donné un essor puissant à la technique du vide et à celle des lampes à atmosphère gazeuse rénovant la construction non seulement des lampes à incandescence de toutes natures, mais encore des redresseurs de tous types. La pompe à diffusion de Langmuir est devenue un des éléments essentiels des redresseurs à vapeur de mercure. Ces recherches ont eu beaucoup d'applications dans des domaines très divers; elles ont, notamment, rendu possible la construction des projecteurs portatifs de cinéma.

La soudure à l'hydrogène atomique est une des plus curieuses inventions

de Langmuir : elle a permis de souder l'aluminium, le chrome et beaucoup d'autres métaux qui étaient brûlés systématiquement par les procédés essayés auparavant.

Pendant la première et la seconde guerre mondiale il a travaillé pour l'armée américaine. Pendant la guerre 1914-1918 il a, en collaboration avec William D. Coolidge, mis au point des détecteurs extrêmement sensibles qui ont été utilisés pour l'écoute sous-marine. Pendant la guerre 1939-1945 il collabora avec le Docteur Vincent J. Schaefer à la mise au point d'une nouvelle technique de production d'écrans de fumée extrêmement denses permettant de rendre invisibles d'importants mouvements de troupes.

En étudiant les films d'huile formés à la surface de l'eau, Irwing Langmuir a donné une vive impulsion à une nouvelle branche de la Chimie, celle des couches de surface, dont l'importance est devenue considérable. Au cours de ces études Langmuir a trouvé des procédés optiques permettant de détecter des virus, des poisons et autres substances invisibles jusque là. Ces méthodes se sont révélées très efficaces en Biologie et en Toxicologie. Des études expérimentales poursuivies sur les protéines ont conduit à la mise au point de procédés maintenant utilisés couramment par les biochimistes et les biophysiciens.

Langmuir a poursuivi avec la collaboration des Drs Schaefer et Vonnegut des recherches effectuées à la demande des Services américains de la Marine et des Transmissions, sur les « précipitations » obtenues avec certains types de nuages. Il est possible de déclencher des chutes de neige ou de pluie de nuages à des températures inférieures à la température de congélation au moyen de glace sèche ou d'iodure d'argent. Une troisième méthode de production d'une réaction en chaîne de précipitation peut être réalisée par une injection d'eau ordinaire. Ces procédés auront un jour une importance capitale en agriculture quand on pourra effectuer un réglage artificiel du temps.

L'American Chemical Society a attribué deux fois à Langmuir la médaille Nichols, une première fois en 1915 pour ses études sur les réactions atomiques à basse pression et une seconde fois en 1920 pour ses travaux sur les structures atomiques.

La Royal Society de Londres lui décerna la médaille Hughes en 1918 pour ses recherches en Physique moléculaire.

Il reçut de nombreux prix ou médailles de diverses sociétés savantes américaines, italiennes, anglaises et françaises avant que notre Compagnie l'admit dans son sein en 1956.

L'Académie des Sciences de Suède en lui décernant le prix Nobel de Chimie en 1932 a rendu un hommage mérité à un savant qui donna un développement particulièrement important à la Physique de surface.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Uniformisation de la solution du problème linéaire analytique de Cauchy près de la variété qui porte les données de Cauchy*. Note (*) de M. **Jean Leray**.

La solution $u(x)$ du problème de Cauchy est étudiée près de la variété S qui porte les données de Cauchy, quand celle-ci est caractéristique en certains de ses points : $u(x)$ est la projection d'une fonction holomorphe; $u(x)$ se ramifie sur la caractéristique tangente à S; $u(x)$ est algébroïde, sauf dans des cas exceptionnels.

1. Notations. — Soit X une variété analytique complexe, de dimension complexe l; x désigne un de ses points, dont les coordonnées locales sont notées $(x_1, \ldots, x_l)$. Soit $a(x, \partial/\partial x)$ un opérateur différentiel holomorphe d'ordre m :

$$a\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) = \sum_{j_1+\ldots j_l = j \leq m} a_{j_1\ldots j_l}(x) \frac{\partial^j}{\partial x_1^{j_1}\ldots\partial x_l^{j_l}},$$

les $a_{j_1\ldots j_l}(x)$ étant des fonctions holomorphes, à valeurs numériques complexes. Soit S une sous-variété analytique complexe de X, régulière, de dimension complexe $l - 1$: localement S a pour équation

$$\mathrm{S} : \quad s(x) = 0,$$

$s(x)$ étant une fonction holomorphe, à valeurs numériques complexes, telle que $s_x \neq 0$;

$$s_x = \frac{\partial s}{\partial x}$$

désigne le covecteur, ou vecteur covariant, de composantes

$$s_{x_1} = \frac{\partial s}{\partial x_1}, \quad \ldots, \quad s_{x_l} = \frac{\partial s}{\partial_{x_l}}.$$

On suppose que S n'est pas une variété caractéristique de $a(x, \partial/\partial x)$. Soit $b(x, \partial/\partial x)$ un opérateur différentiel d'ordre 1, holomorphe près de S et pour lequel S n'est caractéristique en aucun de ses points. Soient $v(x)$ et $w_j(x)$ des fonctions, à valeurs numériques complexes, respectivement holomorphes sur X et sur S; $j = 0, \ldots, m - 1$.

Le problème de Cauchy s'énonce

$$(1) \quad \left\{\begin{array}{l} a\left(x, \dfrac{\partial}{\partial x}\right) u(x) = v(x); \\ u(x) = w_0(x), \quad b\left(x, \dfrac{\partial}{\partial x}\right) u(x) = w_1(x), \quad \ldots, \\ \left[b\left(x, \dfrac{\partial}{\partial x}\right)\right]^{m-1} u(x) = w_{m-1}(x) \quad \text{sur S.} \end{array}\right.$$

Son inconnue $u(x)$, est une fonction à valeurs numériques complexes,

holomorphe près des points non caractéristiques de S ; nous nous proposons d'étudier, près de S, son prolongement analytique.

2. RAPPEL DES ÉQUATIONS DES CARACTÉRISTIQUES ET BICARACTÉRISTIQUES DE L'OPÉRATEUR $a(x, \partial/\partial x)$. — Un élément de contact d'ordre 1 de X a les coordonnées homogènes (x, p) : p est un covecteur d'origine x, défini au produit près par un nombre complexe. La variété S, d'équation $s(x) = 0$, possède l'élément de contact (x, p) si

$$s(x) = 0, \qquad p \text{ est parallèle à } s_x.$$

Un vecteur dx d'origine x appartient à cet élément de contact si

$$p \cdot dx = 0,$$

$$p \cdot dx = p_1\, dx_1 + \ldots + p_l\, dx_l$$

désignant le produit scalaire d'un vecteur dx et d'un covecteur p. Notons $h(x, p)$ le polynome en p, homogène de degré m

$$h(x, p) = \sum_{j_1 + \ldots + j_l = m} a_{j_1 \ldots j_l}(x) p_1^{j_1} \ldots p_l^{j_l}; \tag{2}$$

l'élément de contact (x, p) est dit caractéristique pour $a(x, \partial/\partial x)$ si $h(x, p) = 0$. Un point x de S est dit caractéristique si l'élément de contact de S en x est caractéristique, c'est-à-dire si

$$h(x, s_x) = 0. \tag{3}$$

S est dite *variété caractéristique* si tous ses éléments de contact sont caractéristiques, c'est-à-dire si $s(x) = 0$ implique (3).

Les bandes caractéristiques de l'équation du premier ordre (3) des variétés caractéristiques sont nommées bandes bicaractéristiques : *une bande bicaractéristique* est une famille à un paramètre, t, d'éléments de contact ayant des coordonnées $[x(t), p(t)]$ qui vérifient le système différentiel :

$$dx_j = h_{p_j}(x, p)\, dt, \qquad dp_j = -h_{x_j}(x, p)\, dt, \qquad h(x, p) = 0 \tag{4}$$

dont l'une des équations différentielles est superflue. Le lieu de $x(t)$ est nommé *courbe bicaractéristique*. La direction $h_p(x, p)$ associée par (4) à l'élément de contact caractéristique (x, p) s'appelle direction bicaractéristique de cet élément ; elle lui appartient.

On sait comment les bandes bicaractéristiques engendrent les caractéristiques. En particulier : les bicaractéristiques issues d'un point donné x constituent une caractéristique ; c'est *le conoïde caractéristique de sommet* x ; les bicaractéristiques issues des éléments de contact caractéristique de S constituent *la caractéristique* K *tangente à* S.

3. LES VOISINAGES DE S AU-DESSUS DE X. — *Définition*. — Un *voisinage* de S *au-dessus* de X est constitué par

1° une variété analytique complexe, de dimension l ; on la note Φ ;

2° une sous-variété analytique complexe régulière de Φ, ayant la dimension $l-1$; on la note Σ;

3° une application de Φ dans X, appelée projection, notée $x(\varphi)$ et ayant les propriétés suivantes :

$x(\varphi)$ est holomorphe;

la restriction de $x(\varphi)$ à Σ est une homéomorphie analytique de Σ sur S;

le déterminant fonctionnel $D(x)/D(\varphi)$ diffère de zéro en certains points de Σ.

Si ce déterminant s'annule, c'est donc sur un ensemble analytique Δ distinct de Σ; la projection de Δ sur X est notée $x(\Delta)$.

Nous *identifions* S à Σ, $\varphi \in \Sigma$ à $x(\varphi) \in S$ et nous disons que Φ est ramifié au-dessus de $x(\Delta)$.

Soit Φ' un second voisinage de S au-dessus de X; il est évident qu'il existe au plus une homéomorphie analytique de Φ et Φ' qui applique S sur elle-même et vérifie : $x(\varphi) = x(\varphi')$; si elle existe, nous convenons qu'elle *identifie* Φ et Φ'.

Définition. — Si Φ' est un voisinage de S dans Φ et si nous choisissons pour projection de Φ' dans X la restriction à Φ' de celle de Φ, alors nous disons que le voisinage caractéristique Φ' appartient à Φ et nous écrivons

$$\Phi' \subset \Phi.$$

Définition. — Étant donnée une fonction $u[\varphi]$, nous nommons *projection* de $u[\varphi]$ la fonction $u(x)$, en général multiforme, qui résulte de l'élimination de φ entre $u[\varphi]$ et $x(\varphi)$. Nous disons $u(x)$ *holomorphe sur* Φ quand $u(x)$ est la projection d'une fonction $u[\varphi]$ holomorphe sur Φ.

4. Les voisinages caractéristiques de S. — Soit $g(x, p)$ une fonction, à valeurs numériques complexes, vérifiant les conditions suivantes :

1° $g(x, p)$ est, par rapport à p, homogène de degré 1;

2° $g(x, p)/h(x, p)$ est holomorphe près de chaque élément de contact de S et ne s'annule en aucun d'eux.

Par exemple on choisit $b(x, \partial/x)$ homogène en $\partial/\partial x$, puis

$$g(x, p) = h(x, p)\,[b(x, p)]^{1-m}.$$

Soit t un paramètre numérique complexe; le système différentiel ordinaire

$$dx_j = g_{p_j}(x, p)\,dt, \qquad dp_j = -g_{x_j}(x, p)\,dt \tag{5}$$

admet l'*intégrale première* $g(x, p)$ et *la forme différentielle invariante* $p.dx - g\,dt$; ses solutions vérifiant $g(x, p) = 0$ s'identifient aux *bicaractéristiques* (4), en changeant le choix du paramètre t.

Notons $x(t, y), p(t, y)$ la solution de (5) issue de l'élément de contact (y, s_y) de S. Modifier le choix de l'équation locale $s(y) = 0$ de S a pour seul effet de multiplier $p(t, y)$ par une fonction de y; $x(t, y)$ n'est pas altéré; $x(t, y)$ est

donc défini et holomorphe pour

$$(6) \qquad y \in S, \qquad |t| < \rho(y).$$

$\rho(y)$ étant une fonction positive, continue de y.

Notons φ tout couple (t, y) vérifiant (6) et Φ l'ensemble des φ : Φ est une variété analytique complexe, que $x(\varphi) = x(t, y)$ projette sur X, en appliquant identiquement S sur lui-même; $D(x)/D(\varphi) \neq 0$ en les points non caractéristiques de S. Donc Φ est un voisinage de S *au-dessus* de X; un tel voisinage sera nommé *voisinage caractéristique* de S.

5. Uniformisation de la solution du problème de Cauchy. — On peut *uniformiser* $u(x)$ comme suit :

Théorème 1. — *La solution* $u(x)$ *du problème de Cauchy* (1) *est holomorphe sur un voisinage caractéristique* Φ *de* S. *Ce voisinage* Φ *ne dépend que de* X, S *et* h.

Le théorème suivant justifie la dénomination « *voisinage caractéristique* » en prouvant qu'un tel voisinage *est ramifié au-dessus de la caractéristique* K *tangente à* S :

Théorème 2. — *Soit* Φ *un voisinage caractéristique de* S. *Près de* S, *la partie de* Φ *où* $D(x)/D(\varphi) = 0$ *est l'ensemble* Δ *des points* $\varphi = (t, y)$ *tels que* y *soit point caractéristique de* S. *Fibrons* Δ *par les fibres*

$$|t| < \rho(y), \qquad y = \text{const.};$$

chacune de ces fibres se projette dans une bicaractéristique tangente à S; Δ *se projette donc dans la caractéristique* K *tangente à* S.

Bien que S ait plusieurs voisinages caractéristiques, le théorème 1 *n'est pas ambigu*, vu le

Théorème 3. — *Soient* Φ *et* Φ' *deux voisinages caractéristiques de* S; *il en existe un troisième* Φ'' *tel que*

$$\Phi'' \subset \Phi, \qquad \Phi'' \subset \Phi'.$$

Chaque fibre de Δ'' *appartient à une fibre de* Δ *et à une fibre de* Δ';

$$\Delta'' \subset \Delta, \qquad \Delta'' \subset \Delta'.$$

6. Caractère algébroïde de $u(x)$ en les points ordinaires de S. — Il est facile de voir que la projection d'un voisinage caractéristique de S peut ne pas être un voisinage de S, que $x(\varphi)$ peut avoir une infinité d'inverses. Mais le théorème que voici montre que de telles singularités sont exceptionnelles.

Nommons *exceptionnels* des points x de S tels que *le conoïde caractéristique de sommet* x *touche* S *le long d'une courbe passant par* x; plus précisément le point x de S est exceptionnel quand il possède un élément de contact $[x, p(t)]$, fonction holomorphe de t, tel que S possède l'élément de contact de paramètre t de la bicaractéristique issue de $[x, p(t)]$; t est voisin de o. En général,

S n'a pas de point exceptionnel; nous nommons *ordinaires* les points de S non exceptionnels :

THÉORÈME 4. — *Remplaçons* X *par un voisinage suffisamment petit d'un point ordinaire de* S. *Alors :*

1° K *est un ensemble analytique, de dimension complexe* $l-1$;

2° Φ *est un revêtement fini de* X, *ramifié au-dessus de* K;

3° *toute fonction* $u(x)$ *holomorphe sur* Φ *est algébroïde :* il existe un polynome en u, $P[u, x]$ tel que

$$P[u(x), x] = 1;$$

ses coefficients sont des fonctions holomorphes de x; son coefficient principal est 1; son degré, dit degré de ramification, est l'ordre de ce revêtement.

Les deux types les plus simples de points ordinaires, ceux par l'étude desquels débute la preuve de ces théorèmes, sont

1° les points non caractéristiques (1) de S, où le degré de ramification est 1;

2° les points caractéristiques réguliers, où ce degré est 2.

7. LES POINTS CARACTÉRISTIQUES RÉGULIERS DE S. — Soit T l'ensemble des points caractéristiques de S. Un point *caractéristique* x de S est dit *régulier* quand *sa direction bicaractéristique* $h_p(x, s_x)$, qui appartient à S, *n'appartient pas à* T; c'est-à-dire : quand *la courbe bicaractéristique* issue de l'élément de contact (x, s_x) de S *n'est pas osculatrice à* S en x. On prouve le

THÉORÈME 5. — *Remplaçons* X *par un voisinage suffisamment petit d'un point caractéristique régulier de* S. *Alors :*

1° T *est une variété analytique régulière, de dimension* $l-2$;

2° K *est une variété analytique régulière, de dimension* $l-1$, *ayant avec* S, *le long de* T, *un contact d'ordre* 1 *exactement. On peut donc définir* K *par une équation*

$$k(x) = 0 \qquad (k_x \neq 0 \text{ sur } K).$$

3° *Un voisinage caractéristique de* S *est constitué par la variété* Φ *ayant, dans l'espace de coordonnées* $(x_0, x_1, \ldots, x_l)$ *l'équation*

$$\Phi : \quad x_0^2 = k(x), \qquad \text{où} \quad x = (x_1, \ldots, x_l);$$

la projection de $(x_0, x_1, \ldots, x_l) \in \Phi$ *est* $(x_1, \ldots, x_l) \in X$; Δ *est la variété régulière d'équations*

$$\Delta : \quad x_0 = k(x) = 0;$$

les points de Φ *se projetant sur* S *constituent deux variétés régulières, dont l'une* Σ *est celle qu'on identifie à* S.

4° *Une fonction* $u(x)$ *holomorphe sur* Φ *est une fonction à deux déterminations, du type*

$$u(x) = u_1(x) \pm \sqrt{k(x)}\, u_2(x),$$

$u_1(x)$ *et* $u_2(x)$ *étant holomorphes.*

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) Ils furent étudiés par CAUCHY, Mme KOWALEWSKI, J. SCHAUDER, *Fund. math.*, 24, 1935, p. 229; I. PETROWSKY, *Recueil math.* (*Mat. Sbornik*), 2e série, 44, 1937, p. 840, dont nous précisons les conclusions, pour pouvoir effectuer le prolongement analytique qui donne le théorème 5.

M. **ELIAS MELIN**, Correspondant pour la Section de Botanique, fait hommage à l'Académie de divers tirages à part de ses travaux.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **RENÉ PERRIN** : *Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes métallifères*, par PIERRE LAFFITTE.

DÉSIGNATIONS.

A la majorité des suffrages, MM. **GUSTAVE RIBAUD** et **RENÉ GARNIER**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques ; **CHARLES JACOB** et **PAUL PASCAL**, pour celle des sciences chimiques et naturelles ; **PIERRE LEJAY** et **GASTON DUPOUY**, Membres non résidants, sont désignés pour former, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, la Commission chargée de présenter une liste de candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Luc Picart*.

Dans la Délégation française au **IXe CONGRÈS SCIENTIFIQUE DU PACIFIQUE** qui se tiendra à Bangkok, du 18 novembre au 9 décembre 1957, M. **PIERRE-PAUL GRASSÉ**, empêché, est remplacé par M. **JACQUES MILLOT** (1). D'autre part, sont adjoints à la délégation MM. **R. BENOIT**, **JEAN FELDMANN** et **RAOUL SERÈNE**.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Arithmétique des lois de probabilités*, par DANIEL DUGUÉ ;

2° *The Physical and Chemical Basis of Inheritance*, by GEORGE W. BEADLE ;

3° *Investigations into the radioactive decay of some lead and thallium isotopes. Construction of a Mass Separator systematics of Energy Levels and multipole transitions*, by GÖRAN ANDERSSON. Thèse ;

---

(1) Séance du 21 octobre 1957.

4° *Studies on the flocculation reactions of serum proteins*, by PER LENNART ADNER. Thèse.

5° *The zonal theory of ore deposits*, by CHARLES F. PARK;

6° XX Congreso geologico internacional. *El sistema cambrico, su paleogeografia y el problema de su base*. Tomo I, Part. 1. *The Bukoban system of East Africa*, por A. M. QUENNELL;

7° *Sources of information on Geology and Mining in the Western States*, by W. B. BEATTY and LEE LANGAN (multicopié);

8° Centre d'études économiques. *Étude sommaire sur la diffusion de quelques périodiques documentaires français à l'étranger*, par JEAN HASSENFORDER (multicopié).

ALGÈBRE. — *Sur la notation de l'Algèbre tensorielle.*

Note (*) de M. **PAUL ANGLÈS D'AURIAC**, présentée par M. Henri Villat.

Nous exposons ici une notation nouvelle en algèbre et en analyse tensorielle. L'usage nous en a paru assez souple et assez commode comme instrument de découverte de relations qu'il serait peut-être plus difficile de justifier en notations classiques. Nous résumons ici l'essentiel de cette axiomatique; des applications à divers problèmes concrets montreront ensuite son utilité effective.

Dans l'écriture classique $A_{i,j,k\ldots}$ (où l'on ne précise pas les variances) A désigne un tenseur, vecteur de l'espace : produit tensoriel d'un certain nombre d'espaces facteurs. Ces derniers sont en même nombre que les indices et sont identifiés non par la lettre employée comme indice, mais par l'emplacement de cette lettre par rapport à A.

Nous nommons cet emplacement : valence. On définit une composante de A en donnant à chaque valence l'une des valeurs qu'elle peut prendre (1, 2, 3, ...) et qui sont en même nombre que le nombre des dimensions de l'espace facteur qu'elle représente.

Les lettres choisies comme indices n'ont de sens que par comparaison entre elles.

L'identité de deux indices signifie que les deux valences prennent la même valeur l'une que l'autre et la non-identité qu'elles prennent des valeurs indépendantes.

Exemple :

$$A_{ij} + A_{ji} = B_{ij} \qquad (B_{mn} \equiv B_{nm}). \tag{1}$$

Quand l'identité d'indice se rencontre dans une expression monôme, on convient, en outre, de faire la somme de toutes les composantes obtenues en donnant à l'indice commun toutes les valeurs possibles.

C'est la contraction.

Exemple :

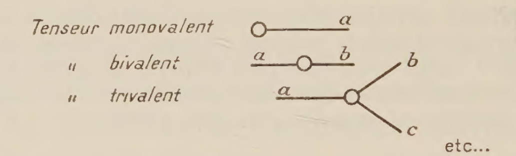
$$A_{ij}B_{jk} = C_{ik}. \qquad (2)$$

On peut envisager une notation duale de la précédente dans laquelle on désigne par les lettres ce que la notation classique désigne par des emplacements (à savoir les valences) et par des emplacements ce que la notation classique désigne par des lettres (à savoir les indices).

Nous appelons cette nouvelle notation « valencielle » par opposition à l'autre, dite « indicielle ».

En notation valencielle, on peut se servir des lettres identifiant les valences d'un tenseur pour identifier le tenseur lui-même, à condition d'exprimer que les dites valences appartiennent au même tenseur. La lettre identifiant le tenseur devient alors inutile.

Parmi plusieurs notations valencielles possibles, nous considérons la suivante : Un tenseur se désigne par un ensemble de traits représentant chacun une valence et issus d'un même point ou cercle origine. Chaque trait de valence porte une lettre qui l'identifie.



Par emplacement du trait de valence, il faut entendre l'emplacement de son point terminal par rapport au cercle origine. De même que les lettres indicielles, ces emplacements n'ont de sens que par comparaison entre eux.

Dans la formule (1), si l'on appelle *a* et *b* les deux valences du tenseur A on écrira

La symétrie des valences de B est automatiquement exprimée par l'identité des lettres *c*. On démontre que deux valences symétriques d'une même troisième sont symétriques entre elles. On peut donc généraliser le procédé et employer la même lettre valencielle pour toutes les valences symétriques quel qu'en soit le nombre.

La formule (1 *a*) pourrait aussi bien s'écrire

et de bien d'autres façons; l'emplacement donné aux valences n'étant qu'un moyen de définir leur correspondance.

Dans une expression monôme, l'identité d'emplacement de valence se traduit par la jonction des deux traits et elle exprime la contraction grâce à la même convention (d'addition) que dans la notation indicielle.

La formule (2) s'écrit

La trace du tenseur bivalent

(*) Séance du 21 octobre 1957.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les champs de vecteurs définissant un groupe d'homéomorphismes d'une variété différentiable.* Note (*) de

Mme **Jacqueline Lelong-Ferrand**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La donnée d'un champ de vecteurs ξ, sur une variété différentiable V^n, pose le problème fondamental suivant : quelle condition doit vérifier ce champ pour que la transformation infinitésimale associée $X = \xi^i \frac{\partial}{\partial x^i}$, corresponde à un groupe global (à un paramètre) d'homéomorphismes de V^n ? Nous en donnons ici une solution, sous des conditions de régularité très faibles.

1. Une fonction $f(x^1, \ldots, x^n)$, définie dans un ouvert de R^n est dite de classe C_1^k si elle est pourvue de dérivées Lipschitziennes d'ordre k. Une variété V^n, de dimension n, sera dite de classe C_1^k si les fonctions qui définissent les changements de coordonnées admissibles sont de classe C_1^k; et V^n sera dite « à bord régulier » si elle admet une fermeture $\overline{V}^n$ complète, obtenue par adjonction d'un ensemble ∂V^n (son bord), pouvant être défini localement par $x^n = 0$ dans un système de coordonnées admissibles.

Si V^n est une variété de classe C_1^1 à bord régulier, on peut, par le procédé classique de « doublement » de la variété, la prolonger en une variété complète (sans bord) de même classe. Tout homéomorphisme de $\overline{V}^n$ devant laisser son bord invariant, on obtient immédiatement le

Théorème 1. — *Pour qu'un champ de vecteurs ξ, de classe C_1^0 sur la fermeture $\overline{V}^n$ d'une variété de classe C_1^1 à bord régulier, détermine un groupe continu d'homéomorphismes, il est nécessaire que le champ ξ soit tangent à ∂V^n en tout point x tel que $\xi(x) \neq 0$.*

Si la variété V^n est finie, cette condition est suffisante.

La dernière proposition résulte des divers faits suivants :

a. Si V^n est finie, la variété double est compacte.

b. Si V^n est une variété de classe C_1^1 à bord régulier, tout champ de vecteurs ξ, de classe C_1^0 sur $\overline{V}^n$, et tangent au bord de V^n, se prolonge sur la variété double W^n en un champ de même classe.

c. Sur une variété compacte de classe C_1^1, tout champ de vecteurs ξ, de classe C_1^0, détermine un groupe global continu d'homéomorphismes.

Ces résultats nous permettent de nous ramener toujours au cas d'une variété complète (sans bord).

2. Soit V^n une variété complète de classe C_1^1, sur laquelle on a pu définir une fonction positive $r(x)$, de classe C_1^0, telle que $E_R = \{x;\, r(x) \leqq R\}$ soit compact quel que soit R (ce qui suppose V^n paracompacte). ξ étant un champ de vecteurs de classe C_1^0 sur V^n, nous appellerons « nombre dérivé de Lie », et désignerons par $Xr(x)$, l'une quelconque des valeurs d'adhérence, au point $\varepsilon = 0$, du rapport

$$\frac{1}{\varepsilon}[\, r(x^1 + \varepsilon\xi^1,\, \ldots,\, x^n + \varepsilon\xi^n) - r(x^1,\, \ldots,\, x^n)],$$

et poserons

$$\theta_s(u) = \sup_{r(x)=u} |Xr(x)|; \qquad [\theta_i(u)] = \inf_{r(x)=u} |Xr(x)|.$$

Nous avons alors :

Théorème 2. — *Pour que le champ ξ définisse un groupe global de transformations de V^n*

a. Il suffit que l'intégrale $\int_R^\infty du/[\theta_s(u)]$ diverge quel que soit R.

b. S'il existe une valeur u_0 telle que, pour $r(x) > u_0$, les « nombres dérivés de Lie » de $r(x)$ gardent un même signe constant, il est nécessaire que l'intégrale $\int_R^\infty du/[\theta_i(u)]$ diverge, quel que soit $R > u_0$.

La démonstration de ce théorème est fondée sur la possibilité de prolonger les courbes intégrales du système différentiel $(\partial/\partial t)\,\varphi^i(t, x) = \xi^i[\varphi(t, x)]$ qui satisfont à $\varphi^i(0, x) = x^i$. Si ce prolongement n'est pas possible pour toute valeur réelle de t, et pour tout $x \in V^n$, on démontre qu'il existe un point x_0 de V^n, et une valeur t_1 finie, tels que $\varphi(t, x_0)$ soit défini pour $t \in [0, t_1[$, et que le point à l'infini de V^n soit une valeur d'adhérence de $\varphi(t, x_0)$ au point t_1. Pour établir *a* il suffit d'établir que ceci est incompatible avec la divergence de l'intégrale $\int_R^\infty du/[\theta_s(u)]$, ce qui résulte du fait que $r[\varphi(t, x_0)]$ admet alors $+\infty$ pour valeur d'adhérence au point t_1, et que l'on a $|dr/dt| < \theta_s(r)$.

La proposition *b* s'obtient de manière analogue, en remarquant que l'on peut se ramener au cas où $r(x) > u_0$ entraîne $Xr(x) \geqq 0$, et qu'alors, pour $r(x_0) > u_0$ et $t > 0$, $r[\varphi(t, x_0)]$ est une fonction non décroissante de t satisfaisant à $dr/dt \geqq Xr > \theta_i(r)$; d'où il résulte, puisque t peut prendre toutes les

valeurs positives, que l'intégrale $\int_{R}^{\infty} du/[\theta_i(u)]$ est nécessairement divergente.

En prenant pour $r(x)$ la distance géodésique à un point fixe x_0 sur une variété riemannienne, on obtient, comme application du théorème 2, le résultat suivant :

THÉORÈME 3. — *Toute transformation infinitésimale conforme définie, sur une variété riemannienne complète, de classe C_1^1, par un champ de vecteurs ξ, de classe C_1^0, à divergence bornée, correspond à un groupe global de transformations conformes.*

Ce théorème s'applique en particulier aux isométries infinitésimales (cas $\delta\xi = 0$) et l'on retrouve ainsi, comme cas particulier du théorème 3, un résultat de S. Kobayashi (¹).

Du théorème 2, on passe enfin à un énoncé plus général (sinon aussi maniable), s'appliquant aux variétés les plus générales de classe C_1^1. Appelons *domaine invariant* tout domaine ouvert de V^n, dont la frontière, de classe C_1^1, est tangente, en chacun de ses points, au champ ξ; par un découpage de V^n en domaines invariants, nous obtenons :

THÉORÈME 4. — *Pour qu'un champ de vecteurs ξ, de classe C_1^0, sur une variété V^n de classe C_1^1, détermine un groupe global continu à un paramètre d'homéomorphismes de V^n, il faut et il suffit que V^n puisse être considérée comme la réunion (non nécessairement dénombrable) de domaines invariants W_i, chacun des W_i étant la limite, pour $T \to +\infty$, d'un sous-domaine relativement compact W_i^T, défini par $r_i(x) < T$, où $r_i(x)$ est une fonction de classe C_1^0, définie dans W_i, dont les « nombres dérivés de Lie » satisfont, en tout point de W_i, à $|X_{r_i}(x)| < 1$.*

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(¹) Voir : *Proc. Japan Acad.*, 30, 1954, p. 709-710.

THÉORIE DES TRANSFORMATIONS. — *Sur les semi-groupes de transformations de Reynolds.* Note (*) de M. **Rudi Hirschfeld**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Construction générale de semi-groupes abéliens « bornés » de transformations de Reynolds régulières, opérant dans un anneau A de fonctions mesurables et bornées presque partout dans un espace de mesure. Une décomposition de A, en somme directe (par rapport à un tel semi-groupe) de l'anneau Ā des moyennes et de l'ensemble « absorbant » A_0 des fonctions « dissipatives », se déduit d'un théorème ergodique.

1. CONSTRUCTION DES SEMI-GROUPES ABÉLIENS « BORNÉS » DE REYNOLDS. — Le produit $TSf = T(Sf)$ de deux transformations de Reynolds (trfs. de R.) dans un anneau de fonctions, n'est plus, en général, une trf. de R. Toutefois, lorsque T et S permutent, TS est toujours une trf. de R. ; il est donc assez

naturel d'envisager un semi-groupe abélien G de trfs. de R. Soient : (1) (X, S, μ) un espace de mesure σ-fini; (2) A l'anneau des fonctions μ-mesurables; (3) Ω un ensemble d'indices; (4) $\{S_\omega\}$ une base de filtre sur S dont les éléments S_ω sont des σ-algèbres dans S, et (5) $\{\nu_\omega\}$ un ensemble de mesures dans S, telles que $\nu_\omega = \mu$ dans $S_\omega (\omega \in \Omega)$. Pour tout couple (S_ω, ν_ω), $\omega \in \Omega$, M. Kampé de Fériet [1] a construit une trf. de R. régulière T_ω dans A, dont l'ensemble S_{T_ω} des parties T_ω-idempotentes coïncide avec S_ω.

Théorème 1. — $\{T_\omega\}$ *est un semi-groupe abélien de transformations de Reynolds.*

En effet, comme $\{S_\omega\}$ est base de filtre, $S_\alpha \cap S_\beta \in \{S_\omega\} (\alpha, \beta \in \Omega)$; lorsque T_γ correspond à $S_\gamma = S_\alpha \cap S_\beta$, nous aurons $S_{T_\gamma} = S_{T_\alpha} \cap S_{T_\beta}$, donc $T_\gamma = T_\alpha T_\beta = T_\beta T_\alpha$, ou encore, nous avons construit un semi-groupe abélien. (Ajoutons que, inversement, les ensembles S_T des parties T-idempotentes, où T parcourt un semi-groupe abélien de trfs. de R. dans A, constituent une base de filtre sur S.)

Pour les trfs. de R. $T = T_\omega$ construites ci-dessus par le procédé de M. Kampé de Fériet, on voit que

$$(\star) \qquad |Tf(x)| \leq C \sup_{x \in X} |f(x)| \qquad (f \in A),$$

avec $C = 1$; disons qu'un semi-groupe quelconque G, vérifiant $(\star)$ pour tout $T \in G$ avec $C \geq 1$, est « borné ».

2. Théorème ergodique dans un espace non métrisable. — Théorème 2. — *Soit* E *un espace vectoriel de fonctions numériques f dans un espace de mesure* (X, S, μ) *(σ-fini ou non), complet pour la topologie de la convergence simple. Soit* G *un semi-groupe abélien borné d'opérateurs linéaires et continus de* E *dans lui-même (ne définissant pas nécessairement des trfs. de* R.). *Alors pour f bornée en mesure, l'enveloppe convexe fermée* Kf *de l'orbite* $Gf = \{Tf \mid T \in G\}$ *contiendra un, et un seul, point fixe* $\bar{f}$ (tel que $T\bar{f} = \bar{f}$, $T \in G$).

Pour démontrer l'existence de $\bar{f}$, observons d'abord que, E étant uniforme, séparé et complet, l'ensemble Gf (dont toute suite de points contient une suite partielle convergente) est compact [*voir* [2], p. 27, t. VIII]. Un théorème de Bourbaki [*voir* [3], § 4, 11] affirme la compacité de Kf, et la situation de semi-groupe entraîne $T(Kf) \subset Kf (T \in G)$. Il s'ensuit du théorème de Markoff-Kakutani [*voir* [4], App.] que $\bar{f}$ existe.

L'unicité de $\bar{f}$ s'établit par un raisonnement de M. Jacobs [5] : pour l'ensemble E_0 des fonctions f de E telles que $0 \in Kf$, on trouve que $f - g \in E_0$ lorsque $f, g \in E_0$.

3. Décomposition en somme directe. — Théorème 3. — *Soit* A *un espace vectoriel de fonctions f, bornées en mesure dans un espace de mesure* (X, S, μ) *(σ-fini ou non), complet pour la topologie de la convergence simple; en même temps, soit* A *un anneau contenant* 1. *Pour un semi-groupe abélien borné* G *de transformations de Reynolds* T *dans* A, *soit* $\bar{A}$ *l'ensemble des fonctions moyennes* $\bar{f} (\bar{f} = f)$ *et* A_0 *l'ensemble des fonctions « dissipatives »* $g (\bar{g} = 0)$. *Alors,*

(1) $\bar{A}$ *est un sous-anneau dans* A.

(2) A *est « absorbé » par* A_0 *c'est-à-dire, pour* $f \in \bar{A}$ *et* $g \in A_0$ *on a* $fg \in A_0$.

(3) *Toute* $f \in A$ *admet la décomposition unique*

$$f = \bar{f} + f_0 \qquad (\bar{f} \in \bar{A},\ f_0 \in A_0),$$

dans laquelle la partie moyenne $\bar{f}$ *et la partie dissipative* f_0 *dépendent de façon linéaire, continue et* G-*invariante de* f. *Autrement dit,*

$$A = \bar{A} + A_0.$$

Démonstration. — (1) Pour $f, g \in \bar{A}$ on a $Tf = f$ et $Tg = g\,(T \in G)$; alors,

$$T(fg) = T(f.Tg) = Tf.Tg = fg.$$

(2) Pour l'application $F : f \to \bar{f} \in Kf$, qui, d'après le théorème 2 est définie dans tout A d'une façon linéaire et continue, nous avons [*voir* (6), lemma 4.1]

$$TF = FT = F = F^2 \qquad (T \in G).$$

Remarquons qu'en général les combinaisons linéaires convexes T' des $T \in G$ ne sont plus de trfs. de R. ; néanmoins, on a $F(f.Tg) = F(fg)$; il s'en découle par l'addition que $F(f.T'g) = F(fg)$, entraînant, pour $g \in A_0$, que $F(fg) = F(f.Fg) = 0$, ce qui implique que $fg \in A_0$.

(3) Si $\bar{f} \in \bar{A}$ (ou $f_0 \in A_0$) on a $F\bar{f} = \bar{f}$ (ou $Ff_0 = 0$) ; en posant $f = \bar{f} + f_0\,(\bar{f} = Ff)$, nous voyons que $f_0 = f - \bar{f}$, d'où

$$Ff_0 = Ff - F\bar{f} = Ff - F^2 f = 0, \qquad \text{donc} \quad \bar{f} \in \bar{A} \quad \text{et} \quad f_0 \in A_0.$$

Grâce à la linéarité et la continuité de F, $\bar{f}$ et f_0 sont linéaires et continues dans f. Comme $F(T\bar{f}) = F\bar{f} = \bar{f}$ et $F(Tf_0) = Ff_0 = 0$,

$$Tf = T\bar{f} + Tf_0 \qquad (T\bar{f} \in \bar{A},\ Tf_0 \in A_0),$$

autrement dit, la décomposition est G-invariante. Enfin l'unicité est évidente.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) J. Kampé de Fériet, *Proc. Intern. Congr. Math. Amsterdam*, 3, 1954, p. 237-242.
(2) A. Weil, *Sur les espaces à structure uniforme ....*, Paris, 1937.
(3) N. Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, Fasc. de rés., Paris, 1955.
(4) *Ibid.*, chap. I et II, Paris, 1953.
(5) K. Jacobs, *Math. Ann.*, 128, 1954, p. 340-349.
(6) W. F. Eberlein, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 74, 1949, p. 168-186.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Perturbation singulière pour une équation du second ordre, linéaire et hyperbolique.* Note (*) de M. **Jean-Marie Blondel**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie, pour $\varepsilon \to +0$, le comportement de la solution d'un problème de Cauchy, et aussi celui de la solution qui se réduit à deux fonctions données, sur deux caractéristiques, pour l'équation : $\varepsilon H\{z\} + L\{z\} + cz = 0$; où $H =$ opérateur différentiel linéaire hyperbolique du second ordre ; $L =$ opérateur différentiel linéaire du premier ordre ; $c(x, y) =$ fonction donnée.

1. Par hypothèse, $z(\varepsilon ; x, y)$, de classe $C^2_{x,y}$, satisfait à l'équation

$$\varepsilon\left(A\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + 2B\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} + C\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right) + a\frac{\partial z}{\partial y} + b\frac{\partial z}{\partial y} + cz = 0, \tag{1}$$

où ε est un paramètre réel positif. A, B, C, a, b, c sont six fonctions données de x et y. On suppose A, B, C de classe $C^3_{x,y}$, avec $B^2 > AC$ sans égalité possible, et a, b, c de classe $C^1_{x,y}$.

On suppose que a et b ne sont jamais simultanément nuls, et qu'aucune courbe intégrale de $dx/a = dy/b$ n'est tangente aux caractéristiques de (1).

Envisageons d'autre part une courbe Γ ouverte et illimitée : $x = h(s)$; $y = k(s)$ où h et k sont de classe C^2, avec $h'^2(s) + k'^2(s) = 1$. On suppose que Γ n'est tangente à aucune caractéristique de (1), ni à aucune courbe intégrale de $dx/a = dy/b$.

On se donne enfin deux fonctions : $f(s)$ de classe C^2 et $g(\varepsilon, s)$ de classe C^1_s, avec $g(\varepsilon, s)$ bornée dans tout compact du demi-plan des (ε, s) défini par $\varepsilon \geq 0$. $z(\varepsilon ; x, y)$ sera déterminée par les conditions suivantes :

Au point de Γ de paramètre s, z prend la valeur $f(s)$, et la dérivée normale dz/dn prend la valeur $g(\varepsilon, s)$.

On veut étudier le comportement de $z(\varepsilon ; x, y)$ quand $\varepsilon \to +0$, le point (x, y) étant d'un côté de Γ déterminé.

2. Si les caractéristiques de (1) sont $\sigma(x, y) = \text{Cte}$ et $\tau(x, y) = \text{Cte}$, on peut choisir σ et τ de façon que : 1° l'équation cartésienne de Γ soit

$$\tau(x, y) = \varphi[\sigma(x, y)]$$

avec $\varphi(\sigma)$ de classe C^2_σ, et $[d\varphi(\sigma)]/d\sigma < 0$; 2° la région de xOy, où l'on étudie $z(\varepsilon ; x, y)$, corresponde à $\tau \geq \varphi(\sigma)$.

On pose $X = \sigma(x, y)$, $Y = \tau(x, y)$, $Z(\varepsilon ; X, Y) = z(\varepsilon ; x, y)$, et (1) devient

$$\varepsilon\frac{\partial^2 Z}{\partial X\,\partial Y} + (\varepsilon a_1 + a_2)\frac{\partial Z}{\partial X} + (\varepsilon b_1 + b_2)\frac{\partial Z}{\partial Y} + c_2 Z = 0, \tag{2}$$

où a_1, a_2, b_1, b_2, c_2 sont des fonctions connues de X et Y, de classe $C^1_{X,Y}$. De plus, a_2 et b_2 ne sont jamais nulles.

L'étude du problème, en variables caractéristiques, donne les résultats suivants :

1° Si $a_2 . b_2 < 0$, alors — sauf peut-être pour un choix judicieux de $f(s)$ et $g(\varepsilon, s)$ — en aucun point de la région $\tau > \varphi(\sigma)$, quand $\varepsilon \to +0$, $z(\varepsilon; x, y)$ ne peut tendre, en restant bornée dans tout compact de la région $\tau \geqq \varphi(\sigma)$, vers une limite qui soit de classe $C^1_{x,y}$ pour $\tau \geqq \varphi(\sigma)$.

2° Si a_2 et b_2 sont négatives, alors, en admettant que, pour des données $f(s)$ et $g(\varepsilon, s)$ judicieusement choisies, $\lim_{\varepsilon \to +0} z(\varepsilon; x, y)$ existe, il est possible de modifier $f(s)$ ou $g(\varepsilon, s)$, aussi peu qu'on voudra dans tout intervalle fini en s, tout en laissant f dans la classe C^2_s et g dans la classe C^1_s, de façon que la solution de (1), répondant aux données de Cauchy ainsi modifiées, ne tende vers aucune limite, quand $\varepsilon \to +0$; et ce en tout point de la région $\tau > \varphi(\sigma)$.

3° Si a_2 et b_2 sont positives, alors, quand $\varepsilon \to +0$, z tend, uniformément dans tout compact de la région $\tau \geqq \varphi(\sigma)$, vers la solution $\zeta(x, y)$, de classe $C^1_{x,y}$, de l'équation

$$a \frac{\partial \zeta}{\partial x} + b \frac{\partial \zeta}{\partial y} + c\zeta = 0 \tag{3}$$

qui, en tout point de Γ, se réduit à $f(s)$.

3. Autre problème : $z(\varepsilon; x, y)$, de classe $C^2_{x,y}$, est toujours solution de (1), avec les mêmes hypothèses qu'en 1, sur ε, A, B, C, a, b, c. Mais les données limites définissant z ne sont plus les mêmes qu'en 1.

Soient γ_1 et γ_2 deux caractéristiques de (1), issues d'un point M de xOy. s_1 (respectivement s_2) désigne l'arc de γ_1 (respectivement de γ_2) compté dans un sens déterminé, à partir de M. On se donne les fonctions $m(s_1)$ et $n(s_2)$, de classe C^2, avec $m(0) = n(0)$. On étudie, pour (x, y) situé dans l'une des quatre régions en lesquelles xOy est partagé par γ_1 et γ_2, le comportement, quand $\varepsilon \to +0$, de la solution $z(\varepsilon; x, y)$ de (1), qui se réduit à $m(s_1)$ sur γ_1, et à $n(s_2)$ sur γ_2.

On choisit maintenant $\sigma(x, y)$ et $\tau(x, y)$ de façon que l'équation de γ_1 soit $\sigma = 0$, celle de γ_2 : $\tau = 0$, et que la région de xOy, en laquelle on considère z, corresponde à $\sigma \geqq 0$, $\tau \geqq 0$. Le changement de variables

$$X = \sigma(x, y), \qquad Y = \tau(x, y), \qquad Z(\varepsilon; X, Y) = z(\varepsilon; x, y)$$

ramène encore à une équation du type (2), avec a_2 et b_2 jamais nulles.

Les résultats sont les suivants :

1° Si $a_2 . b_2 < 0$, alors — sauf peut-être pour un choix judicieux de m et n — en aucun point de la région $\sigma > 0$, $\tau > 0$, quand $\varepsilon \to +0$, z ne peut tendre, en restant bornée dans tout compact de la région $\sigma \geqq 0$, $\tau \geqq 0$, vers une limite qui soit de classe $C^1_{x,y}$ pour $\sigma \geqq 0$, $\tau \geqq 0$;

2° Si a_2 et b_2 sont < 0, alors, si pour des données m et n judicieusement choisies, $\lim_{\varepsilon \to +0} z(\varepsilon; x, y)$ existe, on peut modifier m et n, aussi peu que l'on vou-

dra dans tout intervalle fini en s_1 et s_2 respectivement, tout en laissant m et n dans la classe C^2, de façon que la solution de (1), qui répond aux conditions-limites ainsi modifiées, ne tende vers aucune limite quand $\varepsilon \to +0$; et ce en tout point de la région $\sigma > 0$, $\tau > 0$;

3° Si a_2 et b_2 sont > 0, soit (C) la courbe intégrale de $(dx/a) = (dy/b)$, issue de M. Elle partage en deux morceaux la région $\sigma \geqq 0$, $\tau \geqq 0$. Dans tout compact inclus dans le morceau adjacent à γ_1 (respectivement γ_2), quand $\varepsilon \to +0$, $z(\varepsilon; x, y)$ tend uniformément vers la solution de (3) qui se réduit à m sur γ_1 (respectivement : à n sur γ_2)

(*) Séance du 21 octobre 1957.

GÉOMÉTRIE. — *Espaces harmoniques décomposables.*

Note (*) de M. **André-Claude Allamigeon**, présentée par M. Joseph Pérès.

Condition nécessaire pour qu'un espace harmonique soit décomposable. Un tel espace est produit d'espaces harmoniques. Quelques conditions suffisantes pour qu'un espace harmonique décomposable soit simplement harmonique.

1. L'espace proprement ou improprement riemannien H_n est harmonique en un point p_0, si l'équation de Laplace admet une solution qui ne dépend que de la distance à p_0. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que le discriminant $|g|$ de la forme fondamentale, relativement à un système de coordonnées normales en p_0, ne dépende que de la distance à ce point [1]; si $|g|$ est constant, l'espace est dit simplement harmonique. Un espace harmonique en chacun de ses points est dit complètement harmonique.

Soient V_μ et W_ν deux espaces de Riemann, de formes fondamentales $\Sigma g_{ij}(y)\,dy^i\,dy^j\,(i, j = 1, 2, \ldots, \mu)$ et $\Sigma h_{\alpha\beta}(z)\,dz^\alpha\,dz^\beta\,(\alpha, \beta = 1, 2, \ldots, \nu)$. Sur la variété produit $V_\mu \times W_\nu$, la forme quadratique $\Sigma g_{ij}(y)\,dy^i\,dy^j + \Sigma h_{\alpha\beta}(z)\,dy^\alpha\,dz^\beta$ définit une structure d'espace de Riemann, appelée produit riemannien de V_μ et W_ν. Supposons cet espace harmonique en (y_0, z_0). Si les coordonnées $y^1, \ldots, y^\mu$ (resp. $z^1, \ldots, z^\nu$) sont normales en y_0 (resp. z_0), alors $y^1, \ldots, y^\mu$, $z^1, \ldots, z^\nu$ est un système de coordonnées normales en (y_0, z_0); désignons par $\Omega(y, z)$ le demi-carré de la distance du point $(y, z) \in V_\mu \times W_\nu$ au point (y_0, z_0); nous avons

$$\Omega(y, z) = \Omega(y, z_0) + \Omega(y_0, z).$$

Si nous posons

$$\rho_1(y) = \frac{\sqrt{|g_{ij}(y)|}}{\sqrt{|g_{ij}(y_0)|}}, \qquad \rho_2(z) = \frac{\sqrt{|h_{\alpha\beta}(z)|}}{\sqrt{|h_{\alpha\beta}(z_0)|}},$$

la condition pour que $V_\mu \times W_\nu$ soit harmonique s'écrit

$$\rho_1(y)\,\rho_2(z) = u[\Omega(y, z)],$$

comme ρ_i ne peut s'annuler, il existe deux fonctions u_1, u_2 telles que

$$\rho_1(y) = u_1[\Omega(y, z_0)], \qquad \rho_2(z) = u_2[\Omega(y_0, z)],$$

les trois fonctions u, u_1, u_2 vérifient identiquement

$$u(t+t') = u_1(t)u_2(t'), \qquad u(0) = u_1(0) = u_2(0) = 1,$$

ce qui implique

$$u(t) = u_1(t) = u_2(t) = e^{kt}.$$

Un espace harmonique tel que $\rho = e^{k\Omega}$ sera dit *à invariant exponentiel de paramètre k*. Nous énoncerons donc :

THÉORÈME 1. — *Soient* V_μ *et* W_ν *deux espaces de Riemann tels que leur produit riemannien* H_n, *soit harmonique. Alors* V_μ *et* W_ν *sont harmoniques, et* H_n, V_μ *et* W_ν *sont à invariant exponentiel de même paramètre.*

2. Nous supposerons maintenant que H_n est un *espace complètement harmonique à invariant exponentiel.* Si $n=2$, 3, si la métrique est hyperbolique normale, ou si H_n est conforme à un espace euclidien, il est à courbure constante, donc localement euclidien. Il en est de même si la métrique est définie, d'après un raisonnement dû à Lichnerowicz ([2]).

Si H_n est récurrent ([3]), en particulier s'il est symétrique, en utilisant les équations de Walker ([4]), on peut établir que

$$\operatorname{tr}(\Gamma^p) = 0 \qquad (p > 1) \tag{3}$$

(où Γ est la matrice d'éléments $\Gamma^i_j = R^i_{pqj}\lambda^p\lambda^q$). Mais la condition (3) implique

$$\operatorname{tr}(\Gamma) = 0 \tag{4}$$

et H_n est simplement harmonique ([5]).

Du théorème 1 et des résultats précédents, on tire :

THÉORÈME 2. — *Soient* V_μ *et* W_ν *deux espaces de Riemann tels que leur produit riemannien* H_n *soit complètement harmonique.* H_n *sera certainement simplement harmonique si :*

1° V_μ *vérifie l'une des conditions suivantes :*

a. $\mu = 2, 3$;

b. V_μ *est conforme à un espace euclidien;*

c. la métrique est définie ou hyperbolique normale;

d. V_μ *est récurrent;*

2° H_n *vérifie l'une des conditions suivantes :*

a. $n < 8$;

b. H_n *est conforme à un espace euclidien;*

c. le nombre de carrés positifs (resp. négatifs) de la métrique est au plus égal à 3;

d. H_n *est récurrent.*

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) A. Lichnerowicz, *Bull. Soc. Math., Fr.*, 72, 1944, p. 146-168.

(2) *Loc. cit.*, § 13, 14, p. 161-165.

(3) Un espace de Riemann est récurrent s'il existe un vecteur k^i tel que $\nabla_m R_{ij,kh} = k_m R_{ij,kh}$. *Voir* par exemple : Ruse, *J. London Math. Soc.*, 21, 1946, p. 243-247.

(4) *Proc. Edinburgh Math. Soc.*, 1943, p. 16-26.

(5) Ruse, *loc. cit.*

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le calcul de la fonction « OC » du test binomial de Wald, à partir de la relation de récurrence de Pólya.* Note (*) de M. **Jean Méric**, présentée par M. Joseph Pérès.

La présente Note généralise un résultat indiqué par M. G. Pólya (1) à partir d'un exemple numérique. Elle montre comment en utilisant la relation de récurrence donné par cet auteur, il est possible d'obtenir une expression exacte de la fonction « OC », et précise la forme de cette expression (2).

Dans une précédente Note (3) nous avons donné une méthode générale pour obtenir la relation de récurrence vérifiée par la fonction $K(x, y)$ de M. G. Pólya. Partant de cette relation, écrite sous la forme

$$[C_0 E^r + C_1 E^{r-1} + \ldots + C_r] K(x, y) = 0, \tag{1}$$

M. G. Pólya montre sur un exemple numérique que la fonction « OC » peut s'écrire sous la forme d'un rapport de polynomes en p et q :

$$L(p) = \frac{Q}{R} \text{ avec } R = C_0 + C_1 p^a q^b + \ldots + C_r (p^a q^b)^r. \tag{2}$$

On peut, toujours à partir de (1) donner de ce résultat une démonstration générale, et préciser la forme de la fonction « OC ». Pour simplifier l'écriture, nous introduisons l'opérateur I défini par

$$I^j P(x, y) = P(x + ja, y + jb) \qquad (j \text{ entier}), \tag{3}$$

$P(x, y)$ désignant la probabilité pour le point-échantillon, initialement à l'origine, d'atteindre le point (x, y). Si l'on pose $p^a q^b = u$, on constate que

$$I^j P(x, y) = u^j E^j K(x, y) p^x q^y. \tag{4}$$

Soit P_i la probabilité d'atteindre le point de la frontière P_y d'abscisse ξ_i. Les coordonnées de ce point, $x = \xi_i$, $y = \eta_i + 1$ vérifient l'équation

$$ay - bx = k_1 + a - i, \qquad (i = 1, 2, \ldots, a).$$

Donc

$$\xi_i = (k_1 + a - i) j_0 - \nu_{k_1 - i + a} a; \; \eta_i + 1 = (k_1 + a - i) r_0 - \nu_{k_1 - i + a} b \tag{4}$$

ν_z désignant le plus petit entier supérieur ou égal à $(z/a) j_0$. Le nombre des

chemins aboutissant au point considéré étant égal à K_i; P_i s'écrit

$$P_i = p^{\xi_i} q^{\eta_i+1} K_i = (p^{j_0} q^{r_0})^{k_1-i+a} (p^a q^b)^{\nu_{k_1-i+a}} K_i$$

soit en posant $v = p^{j^0} q^{r^0}$, et compte tenu de (4)

$$\text{(5)} \qquad P(\xi_i + ja, \eta_1 + 1 + jb) = I^j P_i = v^{k_1-i+a} u^{j-\nu_{k_1-i+a}} E^j K_i \qquad (j \text{ entier})$$

La limite P_y étant l'ensemble des points de coordonnées :

$$(\xi_i + ja, \eta_i + 1 + jb) \qquad (i = 1, 2 \ldots a; j = 0, 1, 2 \ldots \infty)$$

la fonction d'efficacité est la somme double :

$$\text{(6)} \qquad L(p) = \sum_{i=1}^{a} \sum_{j=0}^{\infty} I^j P_i.$$

Appliquant la relation (1) à $E^j K_i$ et en exprimant $E^\lambda K_i$ en fonction de $I^\lambda P_i$, u et v, nous obtenons l'identité

$$\text{(7)} \qquad (C_0 I^r + C_1 u I^{r-1} + \ldots + C_r u^r) I^j P_1 \equiv 0.$$

Nous pouvons écrire (7) sous la forme

$$(C_0 + C_1 u + \ldots + C_r u^r) I^j P_i = [C_0(1 - I^r) + C_1 u (1 - I^{r-1}) + \ldots + C_{r-1} u^{r-1} (1 - I)] I^j P_i.$$

Si nous posons

$$\text{(8)} \qquad R = C_0 + C_1 u + \ldots + C_r u^r$$

et si nous remarquons que

$$(1 - I^k) \sum_{j=0}^{\infty} I^j P_i = \sum_{j=0}^{k-1} I^j P_i,$$

il vient, compte tenu de (6)

$$RL(p) = \sum_{i=1}^{a} \left[C_0 \sum_{j=0}^{r-1} + C_1 u \sum_{j=0}^{r-2} + \ldots + C_{r-1} u^{r-1} \sum_{j=0}^{0} \right] I^j P_i = Q.$$

Ce qui démontre dans le cas général la proposition de M. G. Pólya, la quantité Q représentant bien un polynome de degré fini en p et q. Si nous remplaçons $I^j P_i$ par son expression (5), Q s'écrit

$$\text{(9)} \qquad Q = \frac{v^{k_1}}{u^{\nu_{k_1+a}}} \sum_{i=1}^{a} v^i \varpi_i(u),$$

avec

$$\text{(10)} \qquad \varpi_{a-i}(u) = u^{\nu_{k_1+a} - \nu_{k_1-i+a}} \left[C_0 \sum_{j=0}^{r-1} + \ldots + C_{r-1} u^{r-1} \sum_{j=0}^{0} \right] u^j E^j K_i.$$

L'expression correspondante de $L(p)$ a une forme analogue à celle obtenue à partir de la formule de Walker [5]. Mais on ne saurait poursuivre l'étude de

la fonction $L(p)$ à partir de (1) sans expliciter les coefficients $C_0, C_1, \ldots, C_r$, ce qui conduit dans le cas général à des calculs compliqués. Nous nous proposons de reprendre cette étude, non plus à partir de (1) mais en utilisant directement l'équation matricielle traduisant la propriété caractéristique de B_x [6]. Ce travail fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) *Univ. California. Publ. Math.*, nouv. série, 1, 1948, p. 229-239.

(2) Pour les définitions et les notations, voir *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1255.

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1377.

(4) j_0, r_0 désigne une solution entière ($j_0 > 0$, $r_0 > 0$) de l'équation $ar - bj = 1$.

(5) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1117.

(6) *Voir* (1) et (2).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Étude de la compression des milieux denses à partir de la radiographie d'une onde de choc unique*. Note (*) de MM. **Jean Dapoigny**, **Jean Kieffer** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

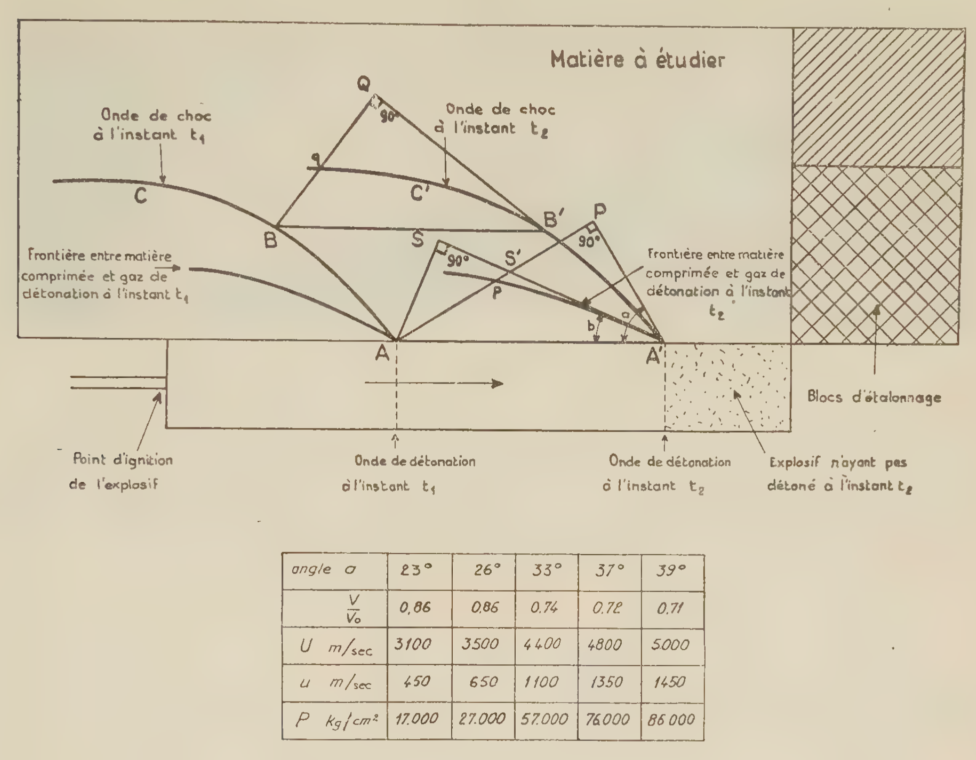
On expose une méthode pour l'étude de la compression des milieux denses, utilisant la radiographie instantanée et l'onde de choc produite par l'expansion latérale des gaz de détonation d'un explosif. On donne des résultats quantitatifs pour le polyméthacrylate de méthyle.

On sait l'utilité de la radiographie instantanée pour l'étude des compressibilités des milieux denses par ondes de choc [1], [2], [3]. La méthode consiste à déterminer expérimentalement la célérité U de l'onde ainsi que la densité du milieu, la pression étant calculée par les relations d'Hugoniot. Un inconvénient de la technique décrite dans les publications citées est que plusieurs clichés sont nécessaires pour établir la courbe de compressibilité.

Divers auteurs [4], [5] ont signalé l'intérêt que présentent les ondes de choc engendrées par l'expansion latérale des gaz de détonation d'un explosif, aussi bien pour l'étude des compressibilités que pour celle des phénomènes de rencontres d'onde. Après avoir obtenu, comme l'avaient fait R. Schall et G. Thomer [4], des radiographies de telles ondes, nous avons cherché à en tirer le plus de renseignements quantitatifs possibles. Le but de la présente Note est d'exposer les idées qui sont à la base d'une telle exploitation quantitative. Pour terminer nous donnons quelques résultats sur le polyméthacrylate de méthyle.

Un bâton d'explosif (*fig.* 1) est initié à son extrémité gauche et donne naissance à une onde de choc dans le milieu. En raison de l'amortissement, le front de cette onde est incurvé (profil ABC), mais comme l'onde de détonation dans sa progression de la gauche vers la droite recrée constam-

ment le même état le long de l'axe de détonation le front d'onde de choc se déplace sans déformation dans le même sens et occupe à l'instant t_2 la position A′B′C′. La radiographie peut donc être prise à n'importe quelle



angle a	23°	26°	33°	37°	39°
$\frac{V}{V_0}$	0,86	0,86	0,74	0,72	0,71
U m/sec	3100	3500	4400	4800	5000
u m/sec	450	650	1100	1350	1450
P kg/cm²	17.000	27.000	57.000	76.000	86 000

Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

phase du phénomène. Un tel cliché donne immédiatement la célérité de l'onde au point A d'intensité maximum. Considérant deux instants t_1 et t_2 infiniment rapprochés, la célérité de l'onde en A est en effet proportionnelle au segment AP, la vitesse de détonation D supposée connue étant proportionnelle au segment AA′. On a donc la relation $U = D \sin a$; comme la densité en A peut, d'autre part, être déterminée comme d'habitude, une seule radiographie donne le couple pression-volume dans la tête de l'onde.

Mais le raisonnement qui nous a donné la célérité de la tête A, s'applique à *n'importe quel autre point* B de l'onde (triangle BB′Q). Tout le long du profil ABC la célérité est donc donnée par l'expression $U = D \sin a$, a étant l'angle formé au point en question par la tangente au profil ABC avec l'axe de détonation (angle $< \pi/2$). Comme la densité se mesure aisément tout au long de ce profil on voit donc qu'en définitive un seul cliché donne la courbe de compressibilité totale à partir de la pression maximum réalisée en A.

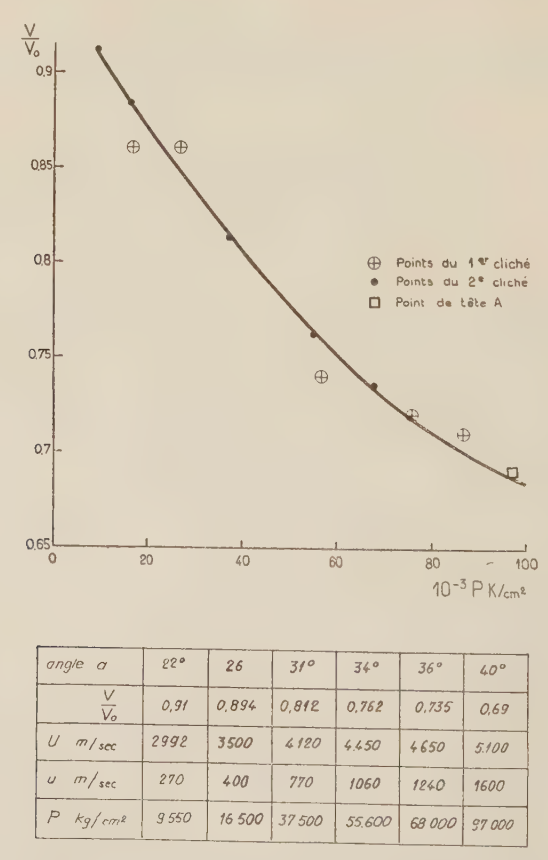
A la tête A de l'onde il est cependant souvent difficile de mesurer avec

précision la densité en raison de la hauteur quasi-nulle de matière comprimée. Il est donc intéressant de remarquer qu'en ce point la vitesse particulaire u peut être déterminée par l'expérience. Les radiographies (*fig.* 2)



Fig. 2. — Radiographie d'une onde de choc produite latéralement.

font en effet apparaître la surface de séparation entre matière comprimée et gaz de détonation. La figure 1 montre alors que la vitesse particulaire est proportionnelle au segment AS′ et la considération des triangles ASA′



angle α	22°	26	31°	34°	36°	40°
V/V_0	0,91	0,894	0,812	0,762	0,735	0,69
U m/sec	2992	3500	4120	4450	4650	5100
u m/sec	270	400	770	1060	1240	1600
P kg/cm²	9550	16500	37500	55600	68000	97000

Fig. 3. — Courbe de compression du polyméthacrylate de méthyle.

et AS'A' conduit à la valeur $u = \sin b/\cos(a - b)$. Connaissant U et u les relations d'Hugoniot donnent en A le couple pression-volume. La vitesse particulaire peut évidemment être calculée de la même manière tout le long de la surface de séparation mentionnée, mais il est important de remarquer que, sauf en A, il s'agit de particules qui se trouvent à une certaine distance derrière le front d'onde et que par conséquent il n'est pas possible d'obtenir la pression et le volume, par cette méthode, ailleurs qu'au point A.

La figure 2 montre la radiographie d'une onde latérale dans le polyméthacrylate de méthyle et la figure 3 donne la courbe de compressibilité. On voit que les résultats obtenus à partir de deux clichés différents sont en bon accord ainsi d'ailleurs que le point maximum calculé à partir de la mesure des vitesses U et u.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) R. SCHALL, *Z. Ang. Phys.*, 2, n° 6, 1950, p. 252.
(2) J. DAPOIGNY, J. KIEFFER et B. VODAR, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 215.
(3) J. DAPOIGNY, J. KIEFFER et B. VODAR, *J. Rech. C. N. R. S.*, 31, 1955, p. 260.
(4) R. SCHALL et G. THOMER, *Z. Ang. Phys.*, 3, n° 2, 1951, p. 41.
(5) Sam Katz du Stanford Research Institute (communication verbale récente).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Un viscosimètre à vide pour les fils métalliques.* Note (*) de M. **CONSTANTIN SĂLCEANU**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans quelques travaux antérieurs [1] nous avons proposé une méthode pour la détermination de la viscosité des fils métalliques, basée sur la mesure de la durée nécessaire pour réduire de moitié, l'amplitude initiale des oscillations d'un pendule de torsion, dont l'axe est constitué par le fil à étudier. Notre formule est la suivante :

$$\eta = \frac{2,8\,\mathrm{J}\,l}{\pi \mathrm{T} r^4},$$

où η représente le coefficient de viscosité du fil employé, J, le moment d'inertie du pendule, r, le rayon du fil et T, le temps qui réduit de moitié l'amplitude initiale des oscillations. Cette formule n'inclut pas la résistance de l'air. Celle-ci n'altère que très peu l'amplitude des oscillations [2]. Il est utile de construire un dispositif expérimental permettant de suivre cette influence en fonction de la fréquence des oscillations pendulaires.

Notre viscosimètre à vide est constitué par une boîte cylindrique en bronze, ayant 18 cm comme diamètre qui peut tourner sur des roulements à billes autour de son axe. Deux cylindres en laiton de 3 cm de diamètre et 24 cm de longueur, viennent d'être fixés au milieu de cette chambre, suivant

l'axe (*figure*). Le fil à étudier ff, ainsi que les poids gg par lesquels on peut imprimer au pendule ainsi constitué, divers moments d'inertie, sont contenus dans ce dispositif.

Le pendule de torsion est fixé à la partie supérieure; de même à la partie inférieure, où on a aménagé un dispositif à ressort qui maintient tendu le fil métallique à une tension constante, tension imprimée antérieurement par des masses pesantes.

Ce dispositif assure au fil une homogénéité élastique ([3]) qui rend les mesures reproductibles.

On a travaillé avec cinq fréquences sur un fil de platine, d'épaisseur 0,6 mm, de longueur 50 cm (longueur effective $l = 12,5$ cm) sous une tension constante de 3 kg (environ 10 kg/mm²) et avec des poids au profil aérodynamique. Le degré de vide employé a été environ 0,1 mm/Hg.

Les petites oscillations ont été imprimées au pendule en agissant sur la grande chambre cylindrique, qui était pourvue à ce propos d'une vis micrométrique de réglage. Les amplitudes ont été lues sur une échelle graduée. Elles ne dépassaient pas 0,01 rad.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

ν	J	T (s)		η		
(s^{-1}).	($g.cm^2$).	air.	vide.	air.	vide.	$\eta_{vide}\nu$.
1,16........	1450	405	640	$4,97.10^7$	$3,11.10^7$	3,60
1,56........	804	280	465	3,96 »	2,37 »	3,69
2,38........	352	150	300	3,23 »	1,61 »	3,83
2,78........	160	70	155	3,17 »	1,42 »	3,94
4,55........	60	30	100	2,76 »	0,97 »	3,77

où ν représente les fréquences des oscillations pendulaires.

Le tableau justifie l'emploi du viscosimètre à vide à cause des grandes différences accusées par les valeurs de η pour l'air et pour le vide. Le rapport η_{air}/η_{vide} croît avec la fréquence des oscillations montrant que le facteur qui domine la résistance de l'air est la vitesse des oscillations pendulaires.

Enfin, le tableau montre que le produit ($\eta_{vide}\nu$) reste constant dans le domaine étudié, pendant que le produit ($\eta_{air}\nu$) croît avec la fréquence dans le cas du fil de platine.

Il faut ajouter encore qn'on a travaillé avec des poids d'un même profil aérodynamique pour toutes les fréquences employées, ceux-ci étant construits en laiton et en bois.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

([1]) C. Sălceanu, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 734, 1384 et 1554; *Ann. Fr. de Chronométrie*, 19e année, 2e série, 3, p. 401.

([2]) Becquerel, *Cours de Physique*, 2, 1926, p. 41.

([3]) C. Sălceanu, *Ann. Fr. de Chronométrie*, 19e année, 2e série, 3, p. 397.

AÉRODYNAMIQUE. — *Analyse expérimentale du mécanisme de la transition dans la couche limite d'une plaque plane, aux vitesses supersoniques.* Note (*) de MM. **Edmond A. Brun**, **Jean-François Dorand** et **Max Plan**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'étude très fine de la couche limite dans la zone de transition d'un écoulement supersonique le long d'une plaque plane a permis de mettre en évidence un décollement de la couche limite dans cette zone. Le décollement commence dans la région laminaire, l'épaisseur du fluide « décollé » étant maximum là où, approximativement, débute la transition; il y a recollement quand la turbulence dans la couche limite est pleinement développée.

1. Les faits résumés ci-dessus ont été observés *en l'absence de gradient de pression longitudinal*, avec des plaques de natures différentes (métal, plexiglas) et présentant des bords d'attaque plus ou moins épais (de 10^{-3} à 3.10^{-2} mm). Les résultats suivants, donnés à titre d'exemple, se rapportent à une plaque en plexiglas, ayant un bord d'attaque de 10^{-2} mm d'épaisseur, placé dans un courant d'air supersonique de nombre de Mach 1,8. La pression à la paroi de la plaque était constante à $\pm$ 2 mm de mercure près. L'exploration dynamique de la couche limite était effectuée à l'aide de prises de pression d'arrêt d'un diamètre voisin de 0,2 mm.

Les courbes de distribution des vitesses dans la couche limite (*fig.* 1 *a*) montrent que le dernier profil laminaire se situe à une distance $x_1 = 90$ mm du bord d'attaque ($R_{x_1} = 1,35.10^6$), tandis que le profil turbulent prend une forme constante à partir de la distance $x_2 = 145$ mm du bord d'attaque ($R_{x_2} = 1,97.10^6$). L'extrapolation vers la paroi des portions linéaires des profils de vitesse permet d'obtenir, pour ces divers profils, la valeur de y pour $u = 0$ [1]; la figure 1 *a* montre que, pour $x_d = 80$ mm, la vitesse s'annule déjà à une certaine distance de la paroi, le décollement étant maximum pour $x_m = 90$ mm; le recollement est pratiquement obtenu à $x_r = 120$ mm. Ainsi, un décollement s'amorce en pleine couche limite laminaire; au maximum du décollement, la distribution des vitesses commence à n'être plus celle du régime laminaire; le recollement s'effectue quand la distribution des vitesses correspond à une turbulence déjà bien développée.

L'épaisseur maximum de fluide « décollé » est à peine de 0,1 mm, ce qui explique que le décollement ne soit pas observé en expérimentation courante. Cependant, il est visible sur une photographie strioscopique très fine; de plus, il a été nettement visualisé par injection pariétale d'acétate de méthyle, et cela en l'absence de toute sonde perturbatrice dans l'écoulement : le liquide remonte vers l'amont du courant quand on l'injecte à 90 mm du bord d'attaque.

2. Sur la même plaque est collé un fil de nylon de 0,16 mm de diamètre, perpendiculaire à la vitesse, à $x_f = 80$ mm du bord d'attaque; dans le même écoulement, sa présence n'occasionne qu'un saut de pression très faible (3 mm de mercure). Le premier profil pleinement turbulent apparaît à 120 mm du bord d'attaque (au lieu de 145 en transition naturelle).

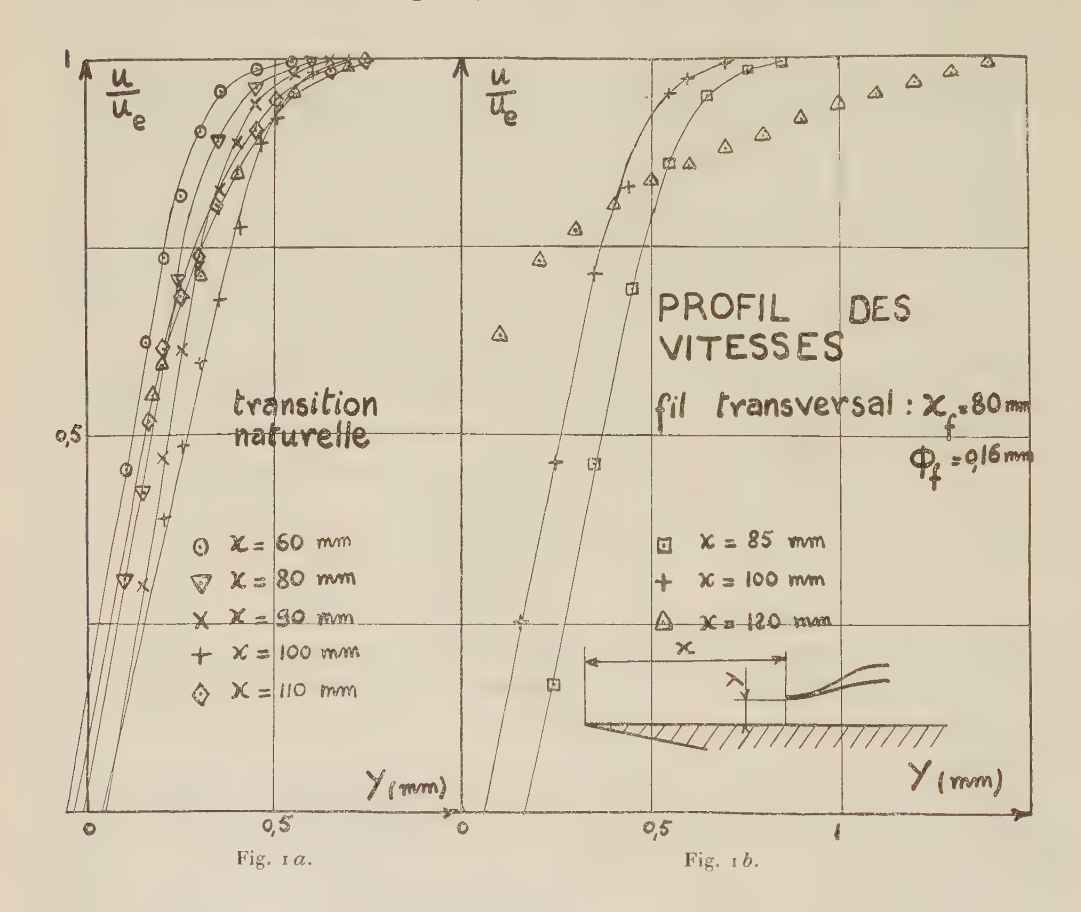


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Ainsi, conformément à ce qui a déjà été observé aux basses vitesses, la présence du fil transversal avance le point de transition et raccourcit la zone de transition (*fig.* 1 *b*). En outre, l'épaisseur maximum de fluide « décollé », de 0,2 mm (au lieu de 0,1), se situe à $x_m = 85$ mm (au lieu de 90).

La figure 2 permet de comparer les courbes des épaisseurs de quantité de mouvement δ_2, en fonction de l'abscisse x comptée à partir du bord d'attaque, dans le cas d'une transition naturelle et dans le cas de la transition provoquée par le fil transversal; comme résultat essentiel, on voit qu'en dehors des plages de transition, les pentes sont les mêmes pour les deux courbes; en vertu de la relation globale de quantité de mouvement, cela prouve que le fil ne modifie pas le coefficient local de frottement dans l'écoulement turbulent établi.

Si le fil de 0,16 mm de diamètre est remplacé par un fil de 0,06 mm, les caractéristiques de la transition et du décollement sont les mêmes qu'en l'absence du fil : le fil transversal ne paraît intervenir sur la structure de la couche limite que si son diamètre est au moins égal au tiers de l'épaisseur $\delta_{0,99}$ de la couche limite.

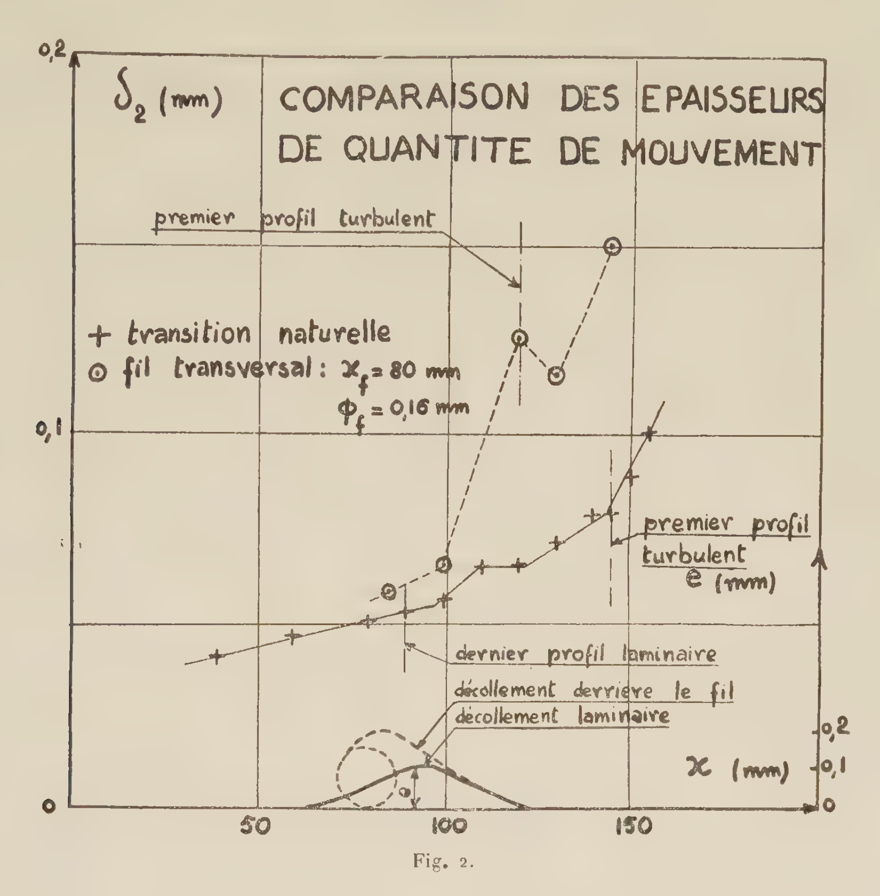


Fig. 2.

3. Dans le cas de très faibles vitesses (4 m/s) et d'un gradient de pression longitudinal positif, A. E. von Doenhoff [2] a observé, entre le décollement et la transition, une relation identique à celle que nous avons mise en évidence à des vitesses supersoniques et en l'absence de gradient de pression longitudinal. G. I. Taylor [3] a interprété les résultats de Doenhoff.

Dans notre cas, l'explication pourrait être la suivante : aux grandes vitesses, le fluide qui pénètre dans la couche limite subit une décélération considérable; dans la couche limite laminaire, l'échange de quantité de mouvement, provoqué par la seule agitation moléculaire, est très lent; même en l'absence de tout ralentissement de l'écoulement extérieur, le fluide n'est plus entraîné au voisinage de la paroi : il décolle.

Ce décollement provoque l'apparition d'une turbulence qui augmente l'échange de quantité de mouvement dans la couche limite : il y a régression du décollement et, finalement, recollement. La présence d'un fil transversal apporte une perturbation plus importante, ce qui permet, après un décollement plus avancé, un recollement plus rapide.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) En l'absence de décollement, l'abscisse à l'origine est négative par suite des aberrations des sondes de pression d'arrêt en écoulement non-uniforme (M. PLAN, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 331).

(2) *N. A. C. A., Techn. Note* n° 639, 1938.

(3) 5e *Congrès International de Mécanique appliquée*, n° 294, 1938.

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul de l'effet de conicité d'une aile annulaire de révolution en écoulement axial, par la méthode des analogies rhéoélectriques.* Note (*) de M. **GÉRARD HACQUES**, présentée par M. Joseph Pérès.

Lorsque l'axe de révolution de l'aile annulaire, pris pour axe Ox, est parallèle à la vitesse V_0 du courant général, l'écoulement présente la symétrie axiale et peut être défini dans un plan méridien xOy. Dans le cadre de la théorie linéarisée des faibles perturbations les effets de conicité, de courbure et d'épaisseur peuvent être analysés séparément.

Nous considérons d'abord l'effet de conicité : aile annulaire dont le profil rectiligne de corde c est incliné d'un angle d'attaque α sur V_0. Cette aile se caractérise par le rapport $\lambda = 2a/c$ où a est son rayon.

En supposant le fluide parfait, incompressible et irrotationnel, l'écoulement peut se définir par le potentiel (harmonique de révolution) $\varphi(x, y)$ des vitesses de perturbation. Désignons par Γ la circulation autour du profil; lorsque Γ diffère de zéro, le potentiel φ n'est pas uniforme : si nous considérons par exemple une coupure issue du bord de fuite (B. F.) et s'étendant jusqu'à l'infini aval suivant une parallèle à Ox, la différence de potentiel $\varphi^+ - \varphi^-$ prise de part et d'autre de la coupure, à l'abscisse x, est égale à Γ. La valeur de Γ, inconnue *a priori*, se détermine par la condition de Kutta-Joukowsky au bord de fuite qui impose $(\partial/\partial x)(\varphi^+ - \varphi^-)_{\text{B.F.}} = 0$. La condition aux limites sur le profil est classique, elle exprime le glissement du fluide sur la paroi matérielle et s'écrit $\partial\varphi/\partial y = -V_0\alpha$. Le profil, confondu avec sa projection sur une parallèle à l'axe Ox, prolonge ainsi la coupure précédente avec des valeurs φ^+ et φ^- différentes pour l'extrados et l'intrados; par contre la dérivée $\partial\varphi/\partial y$ conserve sa valeur à la traversée de cette coupure depuis le bord d'attaque jusqu'à $x = +\infty$.

L'image rhéoélectrique de cet écoulement est réalisée dans un bassin à fond incliné, en plaçant verticalement une mince lame isolante recouverte d'élec-

trodes e^+ et e^- en vis-à-vis qui représentent le profil sur le segment $(0, +1)$ correspondant à la corde c, prolongé du segment $(+1, +\infty)$ qui forme la coupure envisagée ci-dessus. Pour établir électriquement les conditions aux limites il faut envoyer en chaque point du modèle représentant le profil une intensité I égale à $V_0 \alpha h \varepsilon \sigma$ (h : hauteur d'eau de conductivité σ, ε : largeur de l'électrode) qui entre par e^+ et sort par e^-. Dans ce but nous utilisons un montage électrique à alimentations indépendantes par secondaires de transformateurs branchés sur chaque couple d'électrodes e^+ et e^-. Le long de $(+1, +\infty)$ la différence de potentiel constante peut également s'établir au moyen de transformateurs. La mesure de cette différence de potentiel constante, réglée pour satisfaire la condition de Kutta-Joukowsky, donne la circulation Γ autour du profil, donc l'effort radial qui s'y exerce. Le relevé des valeurs φ^+ et φ^- le long du segment $(0, +1)$ fournit par dérivation les vitesses et les pressions au contour du profil.

Les figures 1, 2, 3, donnent quelques résultats concernant la circulation $\Gamma(x)$ en corde, l'effort Cz normal au profil, et les vitesses u de perturbation. La valeur limite λ_∞ correspond à l'écoulement bidimensionnel autour de la plaque plane.

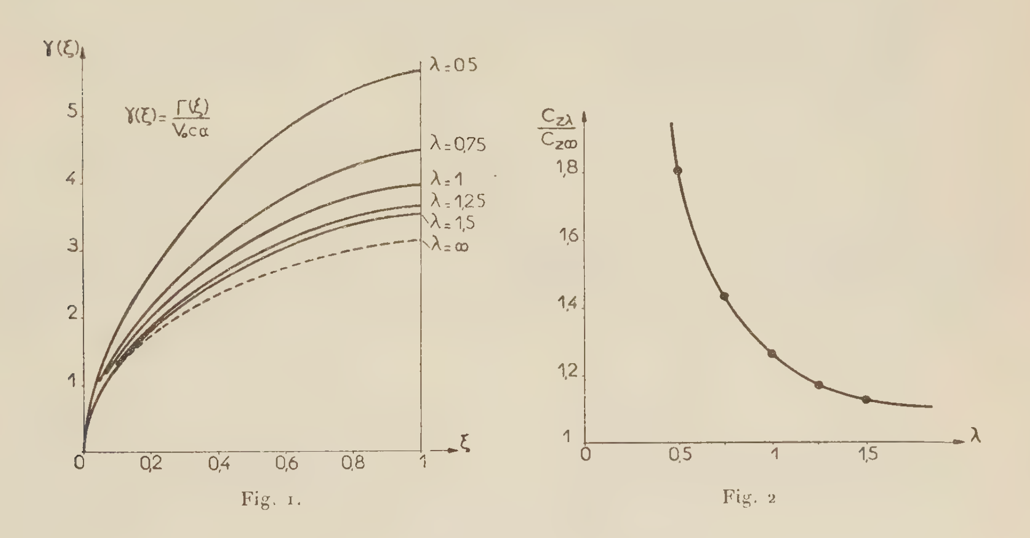


Fig. 1.

Fig. 2

La présence d'un corps central cylindrique indéfini de rayon a', placé suivant l'axe de l'aile se traduit aisément dans l'analogie par un modèle isolant. Sur le profil, cette présence se manifeste seulement par un accroissement sensible des pressions de l'intrados, celles de l'extrados demeurant pratiquement inchangées. Dans le cas de l'aile $\lambda = 1$, la figure 4 donne les vitesses de perturbation u sur le profil et le corps central lorsque le paramètre $k = a'/a$ varie. Pour $k = 0{,}3$, $0{,}4$ et $0{,}5$ l'effort radial Cz_k/Cz_0 développé sur le profil prend les valeurs $1{,}07$, $1{,}12$ et $1{,}23$.

Comme dernière application nous envisageons l'effet d'un volet de révolution placé sur l'aile cylindrique et braqué d'un angle β. Dans l'analogie il suffit d'alimenter en conséquence les électrodes e^+ et e^- qui recouvrent le

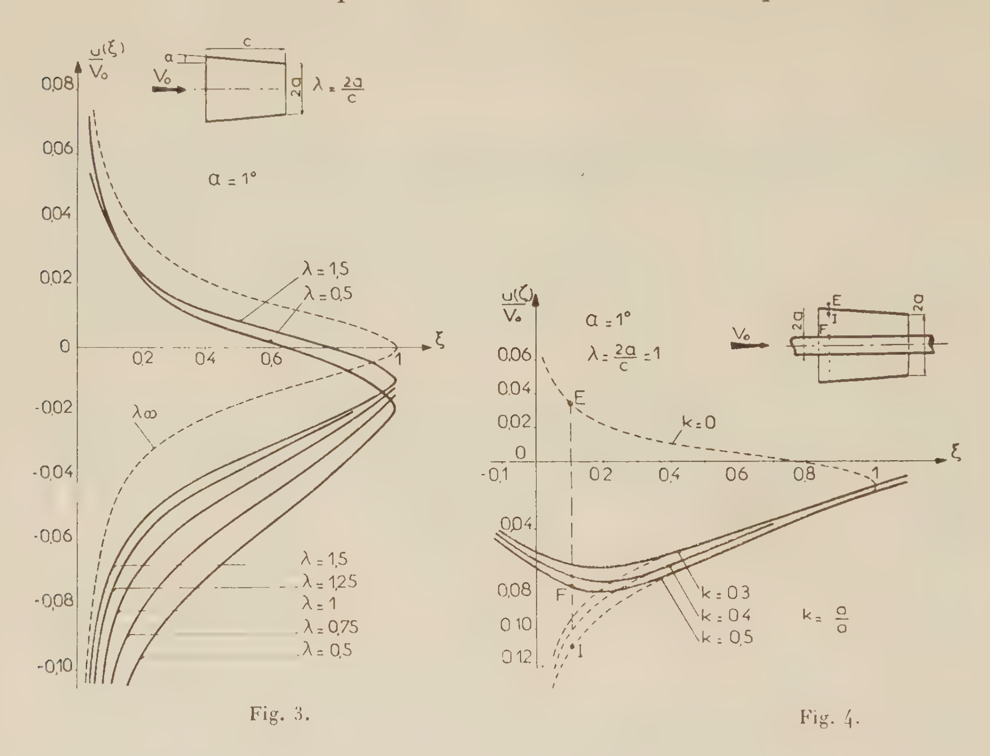


Fig. 3.

Fig. 4.

segment $(m, +1)$ correspondant à la profondeur t du volet. Pour $\lambda = 1$ et diverses valeurs de $m = t/c$ les vitesses u le long du profil et du volet sont portées sur la figure 5. Le braquage du volet introduit un effort radial ΔCz

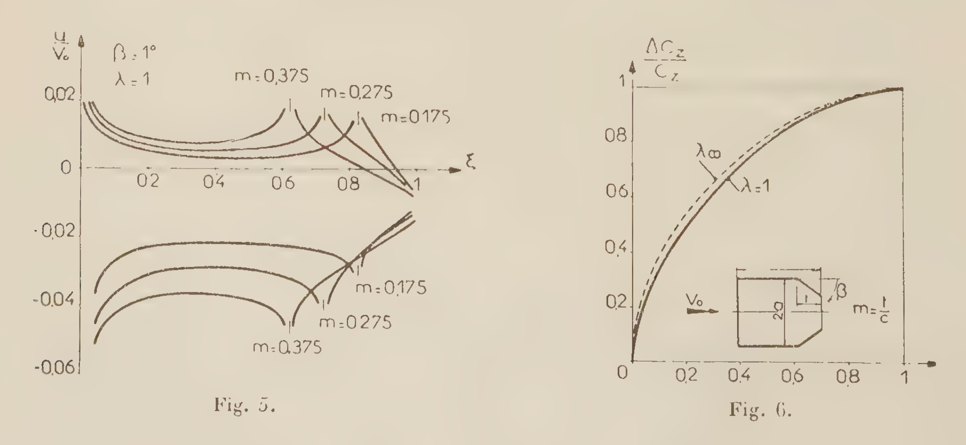


Fig. 5.

Fig. 6.

que nous rapportons à l'effort Cz sur le profil rectiligne placé à l'incidence $\alpha = \beta$. La figure 6 compare le rapport $\Delta Cz/Cz$ obtenu pour l'aile annulaire à celui du même effet obtenu en écoulement plan (λ_∞). Remarquons que la règle

des écoulements inverses permet l'obtention de $\Delta Cz/Cz$ en utilisant les résultats de la figure 1 et la relation $\int_0^c (u^+ - u^-)\bar{\alpha}(x)\,dx = \int_0^c (\bar{u}^+ - \bar{u}^-)\alpha(x)\,dx$ qui relie les écoulements de vitesses générales V_0 et $\bar{V}_0 = -V_0$ autour des profils de pentes locales $\alpha(x)$ et $\bar{\alpha}(x)$. En prenant $\bar{\alpha}(x) = -1$ avec $\alpha(x) = 0$ sur $(0, m)$ et $\alpha(x) = \beta = 1$ sur $(m, +1)$, ce qui correspond au braquage du volet défini ci-dessus, nous avons

$$\frac{\Delta Cz}{Cz} = \frac{\bar{\Gamma}(m)}{\bar{\Gamma}(0)} = \frac{\Gamma(1-m)}{\Gamma(1)},$$

où les valeurs $\Gamma(1-m)$ et $\Gamma(1)$ se trouvent sur les courbes de circulation de la figure 1, aux abscisses $1-m$ et 1. Pour trois valeurs de m les résultats calculés par cette règle ont apporté une bonne confrontation avec ceux que l'analogie donne directement.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un cas particulier du mouvement de la goutte de Bohm et Vigier.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

On traite un cas particulier du mouvement déjà étudié. On obtient une généralisation de mouvement de la goutte de Weyssenhoff.

Dans deux Notes récentes (que nous désignerons par N 1 et N 2) [1] nous avons étudié le mouvement du centre de matière d'une goutte de fluide classique, dans le cas où les deux vecteurs $t_\mu = s_{\mu\nu} u_\nu / c$ et $s_\mu = i\,\varepsilon_{\nu\alpha\beta\mu} u_\nu s_{\alpha\beta}/2c$ sont colinéaires et s'écrivent

$$t_\mu = \sigma_\mu \sin A \qquad \text{et} \qquad s_\mu = \sigma_\mu \cos A.$$

Nous allons déterminer complètement le mouvement dans le cas particulier où le spin σ_μ est en outre orthogonal à l'impulsion g_μ. Nous conserverons, sans en rappeler les définitions, les notations de nos deux Notes.

Le spin σ_μ est dans l'espace du référentiel d'inertie Σ_I.

$$\sigma_\mu g_\mu = 0 \tag{1}$$

entraîne $\sigma_\mu p_\mu = 0$, ou, dans Σ_I : $\sigma_k p_k = 0$. Rappelons que (N 2) $p_\mu = \mu_0 u_\mu - g_\mu$, ce qui, dans Σ_I se réduit à $p_k = \mu_0 u_k = \mu_0^2 v_k / m_0$ puisque (N 1) :

$$\left(1 - \frac{v_0^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\mu_0}{m_0}.$$

La relation (1) entraîne donc $\sigma_k v_k = 0$. La vitesse du centre de matière est orthogonale au spin (lequel du reste varie avec le temps).

Nous avons (N 2) : $\dot{\mu}_0 c^2 = \sigma_\mu \dot{u}_\mu \sigma_\nu p_\nu / \sigma_0^2$. La relation (1) entraîne donc $\dot{\mu}_0 = 0$. La masse de Weyssenhoff est constante. Il en résulte que $g_\mu \dot{u}_\mu = 0$. L'accélération est dans l'espace d'inertie. Il en résulte aussi d'après (N 1) que $v_0 = c\sqrt{\mu_0^2 - m_0^2}/\mu_0$ est constante. Dans le système d'inertie, la grandeur de la vitesse est constante. De même le module de p_μ : $p_\mu p_\mu = (\mu_0^2 - m_0^2)c^2$ est constant. Enfin l'égalité (N 2) : $\dot{A} = c p_\mu \sigma_\mu \cos A / \sigma_0^2$ entraîne $A = \text{const.}$, et comme (N 2) : $s_0^2 = \sigma_0^2 \cos^2 A$ est aussi constant, le module σ_0 du spin est encore constant.

Écrivons d'après (N 2) les dérivées de s_μ et t_μ :

$$c_2 \dot{s}_\mu = c^2 \dot{\sigma}_\mu \cos A = \quad i\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} u_\nu \dot{u}_\alpha \sigma_\beta \sin A + u_\mu (\sigma_\lambda \dot{u}_\lambda \cos A)$$
$$c^2 \dot{t}_\mu = c^2 \dot{\sigma}_\mu \sin A = - i\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} u_\nu \dot{u}_\alpha \sigma_\beta \cos A + u_\mu (\sigma_\lambda \dot{u}_\lambda \sin A) + c^3 p_\mu.$$

On en tire facilement

$$u_\mu = \frac{u_\mu \sigma_\lambda \dot{u}_\lambda}{c_2} + c p_\mu \sin A \tag{2}$$

et $p_\mu = i\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} u_\nu \dot{u}_\alpha \sigma_\beta / c^3 \cos A$. On peut alors expliciter le module de p_μ :

$$p_\mu p_\mu = (\mu_0^2 - m_0^2) c^2 = \frac{\gamma_0^2 \sigma_0^2 - (\sigma_\nu \dot{u}_\nu)^2}{c^4 \cos^2 A} \tag{3}$$

en posant $\gamma_0^2 = \dot{u}_\mu \dot{u}_\mu$ (module de l'accélération).

Introduisons maintenant (N 1) le rayon vecteur R_μ qui joint le centre de matière au centre de gravité, immobile dans le référentiel Σ_1, soit

$$m_0^2 c^2 R_\mu = s_{\mu\nu} g_\nu. \tag{4}$$

On a (N 1)

$$R_\mu g_\mu = 0.$$

R_μ est dans l'espace d'inertie.

$$R_\mu u_\mu = \frac{\sigma_\nu p_\nu \sin A}{m_0^2 c} = 0.$$

R_μ est dans l'espace propre.

$$R_\mu \dot{R}_\mu = \frac{\sigma_\nu p_\nu \sin A}{m_0^2 c} = 0$$

Dans le système Σ_1 : $R_k \dot{R}_k = 0$. Le rayon vecteur est de longueur constante, le centre de matière se déplace sur une sphère de rayon R_0. Calculons ce rayon :

$$m_0^4 c^4 R_0^2 = s_{\mu\nu} s_{\mu\lambda} g_\nu g_\lambda = \sigma_0^2 \left(\delta_{\lambda\nu} \cos^2 A + \frac{u_\lambda u_\nu}{c^2} - \frac{\sigma_\lambda \sigma_\nu}{\sigma_0^2} \right) g_\nu g_\lambda, \quad \text{d'après (N 2)},$$

d'où

$$\boxed{R_0^2 = \frac{\sigma_0^2 (\mu_0^2 - m_0^2 \cos^2 A)}{m_0^4 c^2}.}$$

L'égalité $g_\lambda = \mu_0 u_\lambda - \dot{t}_\lambda/c + s_{\lambda\nu}\dot{u}_\nu/c^2$ ([2]) portée dans (4) fournit

$$m_0^2 c^2 R_\mu = \mu_0 s_{\mu\lambda} u_\lambda - \frac{s_{\mu\lambda}\dot{t}_\lambda}{c} - \frac{s_{\lambda\mu} s_{\lambda\nu}\dot{u}_\nu}{c^2}.$$

Les différents termes du second membre donnent respectivement $\mu_0 c t_\mu$; $-s_{\mu\lambda}\dot{\sigma}_\lambda \sin A/c = -\sigma_0^2 \sin^2 A \dot{u}_\mu/c$ (car $s_{\mu\lambda}\sigma_\lambda = \sigma_0^2 \sin A u_\lambda/c$ et $\dot{s}_{\mu\lambda}\sigma_\lambda = 0$); enfin (d'après N 2) :

$$-\frac{\sigma_0^2}{c^2}\left[\dot{u}_\mu \cos^2 A - \sigma_\mu \frac{\sigma_\nu \dot{u}_\nu}{\sigma_0^2}\right].$$

D'où finalement :

$$m_0^2 c^2 R_\mu = \left(\mu_0 c \sin A + \frac{\sigma_\nu \dot{u}_\nu}{c^2}\right)\sigma_\mu - \frac{\sigma_0^2 \dot{u}_\mu}{c^2}. \tag{5}$$

Si nous contractons par R_μ, il vient

$$\mu_0^2 c^2 R_0^2 = \left(\mu_0 c \sin A + \frac{\sigma_\nu \dot{u}_\nu}{c^2}\right)\sigma_\mu R_\mu - \frac{\sigma_0^2 \dot{u}_\mu R_\mu}{c^2}.$$

Si nous remplaçons R_0^2 par sa valeur, et $\sigma_\mu R_\mu$ et $\dot{u}_\mu R_\mu = -u_\mu \dot{R}_\mu$ par leurs expressions tirées de N 1, on aboutit à une égalité importante :

$$\sigma_\nu \dot{u}_\nu = -\frac{(\mu_0^2 - m_0^2)c^3 \sin A}{\mu_0} = \text{const.} \tag{6}$$

En portant dans (3), on obtient une relation entre les invariants :

$$\boxed{\gamma_0^2 = \frac{(\mu_0^2 - m_0^2)(\mu_0^2 - m_0^2 \sin^2 A)c^6}{\mu_0^2 \sigma_0^2} = \text{const.}}$$

L'accélération — qui est dans l'espace d'inertie — est de grandeur constante. Tenant compte de (6), l'égalité (2) devient

$$\dot{\sigma}_\mu = -\frac{u_\mu(\mu_0^2 - m_0^2)c \sin A}{\mu_0} + u_\mu \mu_0 c \sin A - c g_\mu \sin A,$$

$$\dot{\sigma}_\mu = \left(\frac{u_\mu m_0^2 c}{\mu_0} - c g_\mu\right)\sin A. \tag{7}$$

De même, l'égalité (5) fournit

$$\boxed{R_\mu = \frac{\sigma_\mu \sin A}{\mu_0 c} - \frac{\dot{u}_\mu \sigma_0^2}{m_0^2 c^4}.}$$

En dérivant cette dernière équation, il vient, en tenant compte de (7) et de $\dot{R}_\mu = u_\mu - \mu_0 g_\mu/m_0^2$ (d'après N 1) :

$$u_\mu - \frac{g_\mu \mu_0}{m_0^2} = \left(\frac{m_0^2 c u_\mu}{\mu_0} - c g_\mu\right)\frac{\sin^2 A}{\mu_0 c} - \frac{\sigma_0^2 \ddot{u}_\mu}{m_0^2 c^4},$$

soit

$$\boxed{m_0^2 c^4(\mu_0^2 - m_0^2 \sin^2 A)u_\mu + \mu_0^2 \sigma_0^2 \ddot{u}_\mu = (\mu_0^2 - m_0^2 \sin^2 A)\mu_0 c^4 g_\mu}$$

qui est l'équation du mouvement. On voit qu'elle est du troisième ordre, comme celle de J. V. Weyssenhoff ([3]). En nous plaçant dans l'espace d'inertie, nous obtenons l'équation de l'hodographe

$$m_0^4 c^4 (\mu_0^2 - m_0^2 \sin^2 A) v_k + \mu_0^4 \sigma_0^2 \frac{d^2 v_k}{dt^2} = 0. \tag{8}$$

L'hodographe est donc plan. Et, puisque v_0^2 et γ_0^2 sont constants, il est constitué par un grand cercle de la sphère de rayon v_0 et parcouru d'un mouvement uniforme.

Le mouvement du centre de matière sera alors également circulaire et uniforme. Il s'effectuera sur un petit cercle de la sphère de rayon R_0 parallèle à l'hodographe. Son plan, son centre et son rayon dépendent des conditions initiales. L'équation (8) fournit immédiatement la vitesse angulaire ω par

$$\boxed{\omega^2 = \frac{m_0^4 c^4 (\mu_0^2 - m_0^2 \sin^2 A)}{\mu_0^4 \sigma_0^2}.}$$

(*) Séance du 7 octobre 1957.

([1]) F. Halbwachs, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1298.

([2]) Karpman et Raman, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1284.

([3]) *Acta Phys. Pol.*, IX, 1947, p. 8.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Solution explicite de la représentation hydrodynamique de l'équation de Pauli dans le cas de l'atome d'hydrogène.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne les solutions mathématiques de la représentation hydrodynamique de l'équation de Pauli établie dans une Note précédente et appliquée ici à l'atome d'hydrogène.

1. Les relations (7) à (14) de la précédente Note forment deux groupes dont le second [(12) à (14)] est identiquement vérifié par les solutions du premier [(7) à (11)]. L'équation de continuité étant satisfaite, il reste à chercher les solutions des équations ci-dessous renumérotées pour plus de clarté.

$$\vec{v}_1 = -\frac{1}{m}\left\{\frac{\hbar}{2}\left(\overrightarrow{\nabla\psi} + \cos\theta\,\overrightarrow{\nabla\varphi}\right) + \frac{e}{c}\vec{A}\right\}, \tag{1}$$

$$W = \frac{1}{2} m v_1^2 + eV - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} + \frac{\hbar^2}{8m}\left\{\left(\overrightarrow{\nabla\theta}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\overrightarrow{\nabla\varphi}\right)^2\right\} - \frac{e\hbar}{2mc}\vec{s}.\vec{H}, \tag{2}$$

$$\frac{d\cos\theta}{dt} = \frac{e}{mc}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\vec{s}.\vec{H}\right) + \frac{\hbar}{2m}\left\{\sin^2\theta\,\Delta\varphi + \sin 2\theta\,\overrightarrow{\nabla\theta}.\overrightarrow{\nabla\varphi} + \sin^2\theta\,\overrightarrow{\nabla\varphi}.\frac{\overrightarrow{\nabla\rho}}{\rho}\right\}, \tag{3}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{e}{mc}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\vec{s}.\vec{H}\right) + \frac{\hbar}{2m}\left\{\frac{\Delta\theta}{\sin\theta} + \frac{\overrightarrow{\nabla\rho}}{\rho}.\frac{\overrightarrow{\nabla\theta}}{\sin\theta} - \cos\theta\left(\overrightarrow{\nabla\varphi}\right)^2\right\}. \tag{4}$$

2. La recherche des solutions est basée sur l'identité de deux représentations du spineur Ψ de Pauli à deux composantes : [1], [2]

$$\Psi = A(r)\begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\exp\frac{i}{2}(\psi+\varphi) \\ i\sin\frac{\theta}{2}\exp\frac{i}{2}(\psi-\varphi)\end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}W t}, \tag{5}$$

$$\Psi = \frac{R_{nl}(\sigma)}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix} \sqrt{l+k}\quad P_l^{k-\frac{1}{2}}(\theta')\exp i\left(k-\frac{1}{2}\right)\varphi' \\ \sqrt{l-k+1}\,P_l^{k+\frac{1}{2}}(\theta')\exp i\left(k+\frac{1}{2}\right)\varphi'\end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}W t}, \tag{6}$$

n, l, k, m_0, nombres quantiques usuels $k = m_0 + (1/2)$;
θ, φ, ψ, angles d'Euler;
r, θ', φ', coordonnées polaires;

$$R_{nl}(\sigma) = \left\{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)^3}\right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\sigma}{2}}\sigma^l L_{n+l}^{2l+1}(\sigma), \qquad \sigma = \frac{2r}{na_0}, \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2};$$

$L_{n+l}^{2l+1}(\sigma)$, polynome de Laguerre;
$P_l^{k\pm(1/2)}(\theta')$, polynome de Legendre.

La comparaison de (5) et (6) donne :

$$\dot\psi = 2k\dot\varphi, \tag{7}$$

$$\dot\varphi = -\dot\varphi', \tag{8}$$

$$\operatorname{cotg}\frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{l+k}}{\sqrt{l-k+1}}\,\frac{P_l^{k-\frac{1}{2}}(\theta')}{P_l^{k+\frac{1}{2}}(\theta')}, \tag{9}$$

$$A(\sigma) = \frac{R_{nl}(\sigma)}{\sqrt{2l+1}}\sqrt{(l+k)\left(P_l^{k-\frac{1}{2}}(\theta')\right)^2 + (l-k+1)\left(P_l^{k+\frac{1}{2}}(\theta')\right)^2}. \tag{10}$$

Les relations (7), (8), (9), ont pour conséquence que (3) et (4) sont identiquement vérifiées si $\dot\theta = 0$, ce qui est le cas.

3. En l'absence de champ magnétique :

a. $\quad v_{1r} = 0, \qquad v_{1\theta'} = 0, \qquad \text{donc} \quad \dot\theta' = 0 \qquad \text{soit} \quad \dot\theta = 0$

et

$$v_{1\varphi'} = -\frac{\hbar}{2mr\sin\theta'}(2k - \cos\theta).$$

Donc les trajectoires (ou les lignes de courant du fluide) forment une congruence de cercles horizontaux. Le mouvement est circulaire uniforme. La relation $k = m_0 + (1/2)$ conduit à :

1° $\theta = 0$ [$k = m_0 - (1/2)$ conduirait à $\theta = \pi$];

2° $P_{\varphi'} = -m_0\hbar$, condition de quantification dans l'ancienne mécanique quantique;

3° $v_{\varphi'} = 0$ pour $k = 1/2$ (états s) [3].

La longueur de la trajectoire $l = 2\pi r \sin\theta' \doteq m_0 \hbar 2\pi / m v_{1\varphi'} = m_0 \lambda$ contient un nombre entier de fois la longueur d'onde comme l'avait suggéré M. de Broglie.

Il existe en outre un mouvement propre [rotation uniforme à cause de (7)] autour d'un axe parallèle à Oz.

b. La relation (2) donnant l'énergie se sépare en deux équations, l'une en r, l'autre en θ', pour donner les niveaux d'énergie de Schrödinger.

$$W = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}.$$

Dans (2), $-(\hbar^2/2m)(\Delta\sqrt{\rho}/\sqrt{\rho})$ est le potentiel quantique de Madelung et le terme $(\hbar^2/8m)\left[(\overrightarrow{\nabla}\theta)^2 + \sin^2\theta(\overrightarrow{\nabla}\varphi)^2\right]$ représente l'énergie d'interaction entre les spins de deux particules voisines ([1]).

4. En présence d'un champ magnétique $\overrightarrow{H}$ supposé parallèle à Oz, on obtient :

a. Pour la vitesse le théorème classique de Larmor. La congruence des trajectoires est donc inchangée et le mouvement circulaire uniforme.

b. Pour l'énergie, si le champ magnétique est assez faible pour pouvoir négliger H^2 devant H, (2) est encore séparable et

$$W = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} + (m_0 - 1)\frac{e\hbar H}{2mc},$$

c'est l'effet Zeeman mais prévu d'une façon incorrecte ([4]).

Si H^2 n'est plus négligeable devant H, ou si l'on applique un champ électrique non central E, l'équation (2) n'est plus séparable; il y a réorganisation des niveaux d'énergie. C'est une explication qualitative des effets Paschen-Back et Stark.

5. Il reste à trouver l'interprétation de ces solutions mathématiques.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

([1]) Bohm, Schiller et Tiomno, paper A; Bohm et Schiller, paper B; *Nuov. Cim*, supp. n° 1, 1955.

([2]) Bohm, *Quantum Theory*, Chap. 17, équ. (73).

([3]) L. De Broglie, *Tentative d'interprétation causale et non linéaire de la mécanique ondulatoire.*

([4]) L. De Broglie, *L'électron magnétique.*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le graviton et la gravitation en théorie fonctionnelle des corpuscules.* Note de M. **Jean-Louis Destouches**, présentée par M. Louis de Broglie.

Traits principaux de la théorie fonctionnelle non linéaire du corpuscule de spin maximum 2; les champs associés; potentiels de gravitation de ce corpuscule. Connexion avec la relativité générale et les théories unitaires.

1. Partons de l'hypothèse qu'un corpuscule est représenté par une fonction u

solution d'une équation

$$\mathcal{E}(u, \nabla) = Q(u, \nabla), \tag{1}$$

où $\mathcal{E}(\psi, \nabla) = 0$ est l'équation linéaire (avec des composantes) de la mécanique ondulatoire du problème correspondant, et $Q(u, \nabla)$ un terme non linéaire à composantes. Considérons un corpuscule fondu de spin maximum 2. Nous pouvons développer sa fonction d'onde physique u sur la base des opérateurs fondamentaux de ce corpuscule comme on le fait dans la théorie linéaire développée autrefois par MM. Louis de Broglie, G. Petiau, Mme Tonnelat :

$$u_{iklm} = \sum_{\alpha\beta}^{16} [(\mathfrak{m}^\alpha \mathfrak{n}^\beta + \mathfrak{m}^\beta \mathfrak{n}^\alpha)\,\Phi_{(\alpha\beta)} + (\mathfrak{m}^\alpha \mathfrak{n}^\beta - \mathfrak{m}^\beta \mathfrak{n}^\alpha)\,\Phi_{[\alpha\beta]}] \qquad (\alpha, \beta = 1, \ldots, 16), \tag{2}$$

en posant

$$(\mathfrak{m}^\mu)_{ilpr} =_d (\gamma_\mu)_{ip} \cdot \delta_{lr}, \qquad (\mathfrak{n}^\mu)_{ilpr} = (\gamma_\mu)^+_{rl} \cdot \delta_{ip}$$

et l'on peut d'une manière semblable développer le terme non linéaire Q sur la même base.

2. Si l'on porte les développements (2) dans l'équation (1), on obtient pour les champs Φ des équations que l'on peut grouper ainsi : 1° des équations (S_2) correspondant à la valeur 2 (et 0) du spin; 2° des équations (S_1), (S'_1), (S''_1) correspondant à la valeur 1 du spin (photons); 3° des équations (S'_0), (S_0) correspondant à la valeur 0 du spin. On a

$$(S_2) \qquad \begin{cases} \partial_\mu \Phi_{(\nu\rho)} - \partial_\nu \Phi_{(\mu\rho)} = -\,\mathrm{M}\Phi_{[\mu\nu]\rho} - Q_{[\mu\nu]\rho}, \\ \partial^\rho \Phi_{[\rho\mu]\nu} = -\,\mathrm{M}\Phi_{(\mu\nu)} - Q_{(\mu\nu)}, \\ \partial_\mu \Phi_{[\rho\sigma]\nu} - \partial_\nu \Phi_{[\rho\sigma]\mu} = \mathrm{M}\Phi_{([\mu\nu][\rho\sigma])} + Q_{([\mu\nu][\rho\sigma])}. \end{cases}$$

Pour un groupe quelconque A d'indices et de parenthèses on a avantage à poser

$$\chi_A =_d \mathrm{M}\Phi_A + Q_A \qquad \left(\mathrm{M} = \frac{1}{\hbar}\mu_0 c\right),$$

μ_0 étant la masse du corpuscule fondu. Le groupe (S'_0) a la forme

$$\partial_\mu \Phi' = -{}_+\chi'_\mu; \qquad \partial^\rho{}_+\Phi'_0 = -\chi; \qquad \partial_{\mu+}\Phi'_\nu = \partial_{\nu+}\Phi'_\mu = {}_+\chi_{(\mu\nu)}.$$

Du groupe (S_2) on peut extraire un groupe (S''_0) de structure analogue à (S'_0) :

$$\partial_\mu \Phi_{\rho\rho} = -\chi^0_{[\mu\rho]\rho}; \qquad \partial^\mu \Phi_{[\mu\rho]\rho} = -\chi_{(\rho\rho)}; \qquad \partial_\mu \Phi_{[\nu\rho]\rho} = \chi_{([\mu\rho][\nu\rho])} + \chi_{(\mu\nu)}$$

en posant $\chi^0_{[\mu\rho]\rho} =_d \chi_{(\mu\rho)\rho} + (1/\mathrm{M})\,\partial^\rho Q_{(\mu\rho)}$. Par des définitions convenables ces équations prennent la forme (S'_0).

Chacun des champs Φ_A ou χ_A satisfait à une équation de propagation de la forme

$$\Box \Phi_A = \mathrm{M}^2 \Phi_A + \mathfrak{Q}(\Phi_A); \qquad \Box \chi_A = \mathrm{M}^2 \chi_A + \mathfrak{Q}(\chi_A),$$

où $\mathfrak{Q}(\Phi_A)$ et $\mathfrak{Q}(\chi_A)$ désignent des expressions analytiques des Q_β qui dépendent de la grandeur Φ_A ou χ_A considérée et qu'on calcule aisément dans chaque cas.

3. Le corpuscule de spin 2 est à rattacher à la gravitation. Les potentiels de gravitation microscopiques $g_{(\mu\nu)}$ seront définis par les conditions suivantes : 1° *les* $g_{(\mu\nu)}$ *sont des fonctions de l'onde physique u d'un corpuscule de spin maximum 2, à indices symétriques.* 2° *Les* $g_{(\mu\nu)}$ *sont des fonctions linéaires de l'onde physique u et du terme non linéaire* Q *de l'équation* (1).

De ces conditions il résulte que $g_{(\mu\nu)}$ *est une combinaison linéaire de deux des termes pris parmi* $\Phi_{(\mu\nu)}$, $\chi_{(\mu\nu)}$, $Q_{(\mu\nu)}$ *et de deux des termes pris parmi* $\Phi_{([\mu\rho][\nu\rho])}$, $\chi_{([\mu\rho][\nu\rho])}$, $Q_{([\mu\rho][\nu\rho])}$. Mais de (S_2) résulte une équation entre $\chi_{(\mu\nu)}$ et $\chi_{([\mu\rho][\nu\rho])}$, donc on peut diminuer de un le nombre des termes figurant dans $g_{(\mu\nu)}$ et ainsi réduire à trois termes. On pose encore : 3° *la divergence de* $g_{(\mu\nu)}$ *n'est pas nulle en général, même à l'approximation linéaire.* 4° *La liaison entre* $g_{(\mu\nu)}$ *et les divers champs* χ *et* Φ *doit être la plus simple possible.* Ceci conduit à

$$g_{(\mu\nu)} = \mathrm{A}\,\chi_{([\mu\rho][\nu\rho])} + \mathrm{B}\,Q_{(\mu\nu)}$$

et les formules de liaison sont les plus simples pour $\mathrm{B} = \mathrm{A}$; la constante A est fixée par le rapport des unités de potentiel de gravitation et de champ $\chi_{([\mu\rho][\nu\rho])}$; on peut les choisir pour $\mathrm{A} = 1$. Les $g_{(\mu\nu)}$ apparaissent comme les composantes d'un champ tensoriel associé à l'onde *u* d'un corpuscule de spin 2 se propageant dans l'espace de Minkowski. Les identités de Bianchi ont lieu.

4. On peut alors considérer $g_{(\mu\nu)}$ comme le tenseur fondamental d'un espace de Riemann à métrique complexe (ou bien $g_{(\mu\nu)} + g^*_{(\mu\nu)}$ comme tenseur fondamental d'un espace de Riemann réel) et définir des quantités $g^{(\mu\nu)}$, $\Gamma_{\mu\nu,\sigma}$, $\Gamma^\alpha_{\mu\sigma}$, $R_{([\mu\nu][\rho\sigma])}$, $R^\varepsilon_{\mu\nu\sigma}$, $R_{\mu\nu}$. On peut alors imposer la loi de la gravitation de la relativité générale

$$R_{\mu\nu} = \lambda g_{\mu\nu}.$$

Par raccordement avec l'approximation linéaire, on a encore $\lambda = -(1/2)\mathrm{M}^2$. Cette loi vient déterminer en partie les termes non linéaires Q demeurés jusqu'ici indéterminés, de même que la loi d'extrémum de Born et Infeld détermine les termes Q de la partie électromagnétique.

5. La théorie fonctionnelle du corpuscule de spin maximum 2 fournit donc une théorie unitaire microscopique de la gravitation et de l'électromagnétisme non linéaire. On doit la relier à la théorie unitaire d'Einstein dans un espace à connexion affine (au lieu de se limiter à la gravitation); les formules de cette théorie viennent alors déterminer la forme des termes non linéaires Q et l'on a ainsi une théorie microscopique unitaire de la gravitation et de l'électromagnétisme, des corpuscules et des champs, qui peut fournir la base d'une théorie unifiant les théories quantiques et les théories relativistes généralisées. Ceci constitue le premier pas vers l'édification de la théorie générale des champs que M. Louis de Broglie a indiquée comme objectif à atteindre.

MÉTROLOGIE. — *La meilleure moyenne.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

Par opposition à la moyenne arithmétique, on montre les avantages d'une moyenne pondérée par les coefficients du binome.

Nous avons antérieurement ([1]) indiqué que la seule méthode, vraiment authentique, de corriger l'imprécision des mesures, consisterait à tirer parti de la propriété générale de régularité possédée sûrement par les lois physiques, mais que, devant l'impossibilité matérielle où l'on se trouve actuellement, le plus sage était, sans doute, de déterminer, en chaque point de la courbe, la grandeur physique que l'on doit en déduire et d'appliquer ensuite une opération de moyenne à l'ensemble des valeurs obtenues. La solution — forcément imparfaite, mais on ne peut faire mieux — consistera à adopter la moyenne la plus judicieuse.

Il faut rejeter la moyenne arithmétique. En effet, si la quantité à modérer apparaît sous la forme $(y_{i+1}, -y_i)$, — et cela arrive en particulier dans le calcul ([2]) de la dérivée expérimentale —, une telle moyenne aboutirait simplement à ne conserver que les valeurs extrêmes ; d'autre part, si l'on veut identifier en moyenne, sur un intervalle d'étendue variable, une donnée expérimentale et une représentation théorique, cette moyenne faisant jouer le même rôle à toutes les ordonnées, si l'on fait passer une ordonnée extrême d'un intervalle à un intervalle contigu, le calcul est profondément modifié ([3]) : il faudrait que l'ordonnée extrême n'intervînt qu'à peine ; d'ailleurs, il est dans l'ordre de donner moins d'importance aux ordonnées vers les bords de l'intervalle expérimental, où elles sont moins sûres.

On pense à une moyenne pondérée par les coefficients du binome

$$z_k = (y_k + C_n^1 y_{k+1} + C_n^2 y_{k+2} + \ldots + y_{k+n}) : 2^n. \tag{1}$$

Elle fait jouer surtout les ordonnées centrales et peu les ordonnées extrêmes; peut-être son caractère apparaît-il *a priori* comme trop sélectif, mais son emploi se justifie par ses autres propriétés. D'abord, elle a certainement une signification profonde, car c'est l'opération inverse de cette opération fondamentale qu'est la différentiation successive, et le fait d'être obtenue par sommation successive rend son calcul progressif très facile.

Ne rentrant pas dans le type spécial de moyenne que nous avons indiqué ([4]), une telle modération, qui est rigoureuse quand on l'applique à une expression théoriquement constante ou linéaire, ne donne, appliquée à une fonction expérimentale $f(x)$, les valeurs de $f(x+n:2)$ qu'avec une légère erreur [polynome de degré $(d-2)$ si f est de degré d], mais l'erreur est bien plus faible qu'avec la moyenne arithmétique.

Mais c'est surtout pour dégager une valeur moyenne, dans une suite de nombres, que la pondération binomiale est avantageuse, ainsi qu'on va le montrer.

On pourrait représenter, sur l'intervalle expérimental, l'erreur ε par un développement en série de Fourier : nous l'avons fait nous-même [5] et en avons déduit des propriétés intéressantes. En fait, il n'en faut pas abuser, car il n'y a là qu'un procédé de calcul absolument dénué de signification physique.

Pour étudier une irrégularité ε_x, il faut, au contraire, la développer en périodes de plus en plus longues, selon une formule

$$\varepsilon_x = \mathcal{R}\left[\sum_{p=2}^{p=\infty} A_p e^{\frac{2\pi x}{p} i}\right]. \tag{2}$$

On généralise ainsi la notion d'erreur par excès et par défaut ($p=2$). L'amplitude A_p est la quantité complexe $(a_p + ib_p)$.

Le calcul montre que l'erreur résiduelle est

$$\varepsilon'_x = \sum \left[a_p \cos\frac{2\pi}{p}\left(x+\frac{n}{2}\right) - b_p \sin\frac{2\pi}{p}\left(x+\frac{n}{2}\right)\right] \cos^n\frac{\pi}{p}.$$

Elle décroît très vite quand augmente le nombre n d'éléments, sur lesquels ont fait porter la moyenne. Elle est toujours nulle relativement à la composante $p=2$. Les composantes d'ordre élevé (π/p petit) sont moins amorties, mais dans le cas d'erreurs accidentelles, leur amplitude est très faible : on mettra donc facilement en évidence une erreur systématique (valeur de p assez moyenne, amplitude relativement importante); nous en avons donné récemment un exemple [6].

La composante d'ordre p a pour période p. L'erreur résiduelle relative aux composantes d'ordre $\leq P$ sera donc exactement nulle, si la moyenne porte sur un nombre d'éléments égal à P ! Ceci montre la pauvreté véritable de la plupart des documents expérimentaux.

On peut appliquer aussi la pondération binominale au lissage pur et simple d'une courbe expérimentale quand, faute d'une théorie suffisamment avancée, on se contente de chercher, pour elle-même, une courbe régularisée. Le calcul se fait en constituant le tableau de la sommation successive d'ordre n : il faut ensuite diviser par 2^n les éléments de la $(n+1)^{\text{ième}}$ colonne, mais, à chaque sommation, le nombre des éléments diminue d'une unité : lors des sommations d'ordre impair, on extrapole un élément en deça du premier, d'après la différence entre le premier et le second, et un élément au-delà du dernier, d'après la différence entre le dernier et l'avant-dernier. Cette extrapolation est un peu incertaine et, par suite, les retouches apportées vers les extrémités de l'intervalle expérimental sont moins sûres, mais c'est dans l'ordre, comme on l'a dit. Un tel lissage est satisfaisant, si on ne lui demande qu'une meilleure connais-

sance de la loi expérimentale elle-même : ce serait une erreur de la soumettre ensuite à une analyse profonde.

(*) Séance du 21 octobre 1957.
(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1226.
(2) *Publ. Scient. techn. Min. Air*, série grise, n° 319, p. 315.
(3) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 735.
(4) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1697.
(5) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1866.
(6) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2361.

ACOUSTIQUE. — *Appareil pour mesurer l'amortissement de propagation des ultrasons dans les liquides.* Note de M. **Gaston Laville**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'appareil, destiné à l'étude de liquides très absorbants, satisfait aux conditions énoncées dans une Note antérieure (1). On a réduit au maximum le volume de la cuve rendue très étroite. *A priori* il n'était pas sûr que le

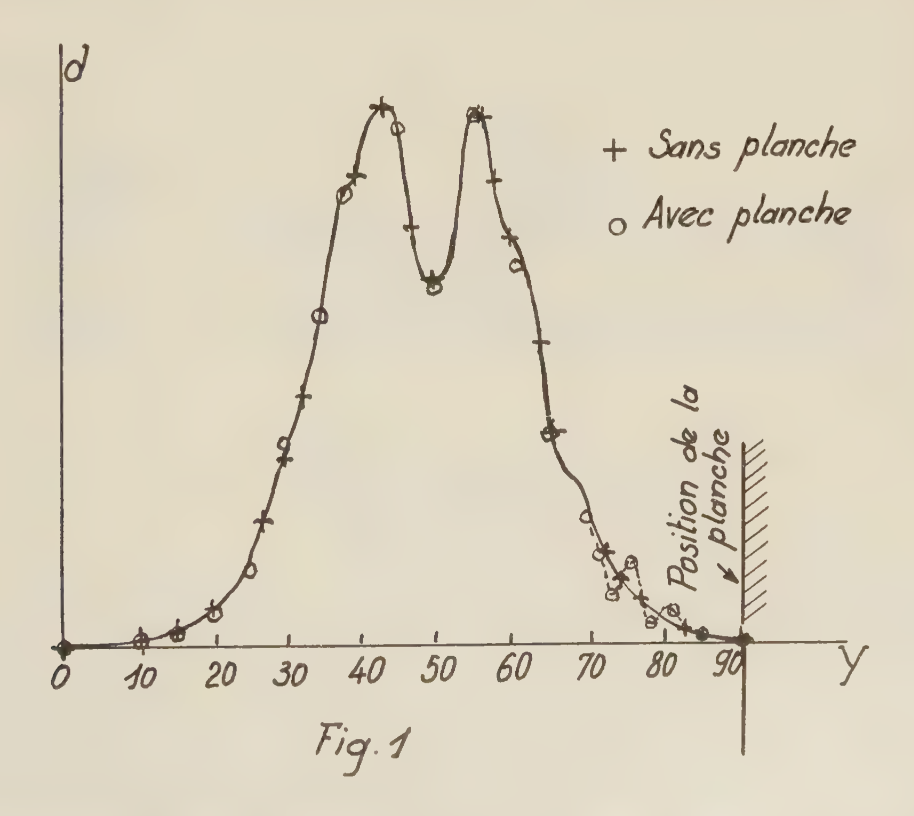
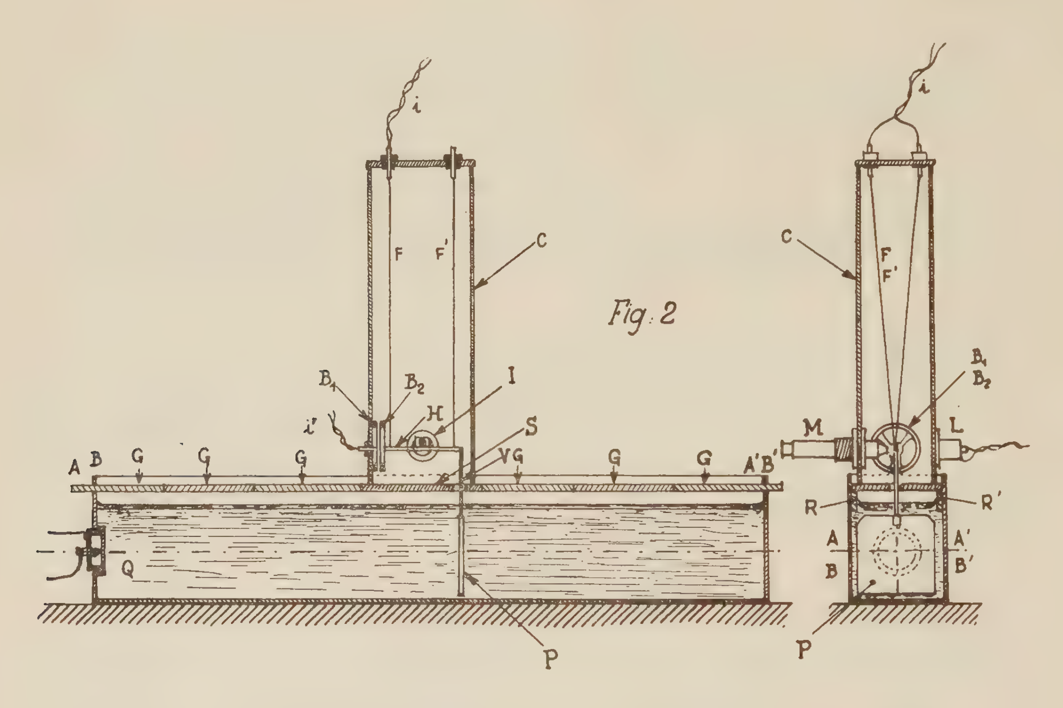


Fig. 1

faisceau sonore restât le même que dans une cuve large. Pour en décider on a relevé la coupe du solide de diffraction dans l'eau de la large cuve

($N = 3{,}410$ MHz, $x = 560$ mm) comme décrit plus haut [1]. Ayant ensuite disposé parallèlement au faisceau et le touchant juste une planche placée comme le sera dans la cuve étroite une des parois latérales on a relevé la coupe du nouveau solide. La figure 1, où ces deux courbes sont superposées, montre que la planche ne modifie le solide qu'à son voisinage. Les petites ondulations sont des franges de Fresnel. Elles n'affectent pas le volume du solide et disparaissent si l'on éloigne la planche de quelques millimètres. On en conclut qu'une cuve de 10×10 cm de section suffit.

L'appareil (*fig.* 2), entièrement en glaces assemblées à l'araldite, comprend deux parties : la cuve et ses glissières; la cage avec l'équipage.



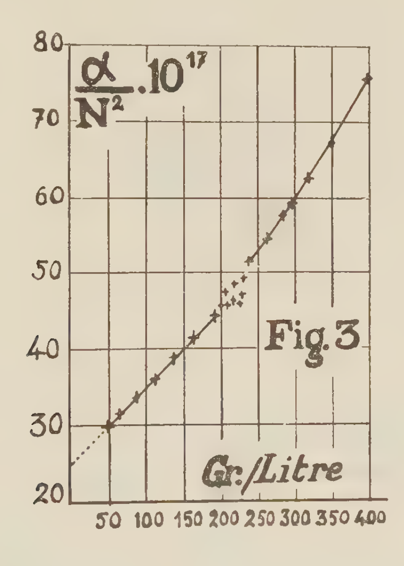
La cuve ABA'B' est un parallélépipède (longueur 80 cm, largeur 11 cm, hauteur 14 cm; contenance 9,6 l). Sur ses parois intérieures sont collées deux bandes de glace R, R' formant glissières.

La cage C repose par une semelle de glace, S, sur les glissières. Elle soutient par deux fils de cuivre fins en V l'équipage de la palette P dont le mouvement est une translation [1]. La tige H est prolongée à l'arrière par la tige verticale V qui supporte P et traverse la semelle par un trou de quelques millimètres qui limite la course de P. A l'avant H porte une bobine plate B_2 (diamètre 6 cm, 150 tours de fil de 5/100e mm) parcourue par un courant i qui lui arrive par les fils F. En face, fixée à la cage, une bobine B_1 (même diamètre, 800 tours de fil) est parcourue par un courant i'. L'ensemble B_1, B_2 est un électrodynamomètre exerçant sur l'équi-

page une attraction kii'. Un fil d'araignée I, fixé à H, est visé par un microscope à micromètre oculaire M solidaire de la cage.

Nous employons une méthode de zéro qui consiste à compenser la poussée de la pression de radiation sur la palette par l'attraction de l'électrodynamomètre sur l'équipage. Un même manipulateur commande des relais qui, simultanément, établissent la pression de radiation et envoient les courants de compensation i et i' préparés à l'avance. L'image du fil I sur le micromètre ne bouge pas si ii' a la valeur convenable qui mesure la pression de radiation en unités arbitraires. L'avantage du procédé est que chaque essai ne demande qu'une fraction de seconde, temps trop faible pour que le « vent du quartz » parvienne à la palette et que le liquide s'échauffe sensiblement par l'absorption des ultrasons. On peut donc, sans perdre de temps, multiplier les essais et les vérifier.

Nous avons essayé l'appareil sur des solutions de sucre dans l'eau pour des concentrations variant de 50 à 400 g/l afin de faire varier l'amortissement dans de larges limites ($N = 8014$ MHz, $t = 20^\circ$ C). La courbe de la figure 3 traduit les résultats.



Entre 50 et 190 g/l la courbe est sensiblement une droite, d'ordonnée à l'origine 25, valeur qui correspondrait à l'eau pure d'après les résultats les plus sûrs.

Entre 190 et 240 g/l on rencontre une région troublée où les points sont aberrants. Au-delà la courbe redevient régulière. Elle est ainsi constituée par deux portions régulières qui ne se raccordent pas et sont séparées par une région troublée où l'absorption semble anormale.

Ce phénomène qu'on peut attribuer à des associations complexes de

sucre et d'eau doit se manifester pour d'autres propriétés physiques (viscosité, indice de réfraction, etc.).

Des expériences en cours semblent vérifier cette hypothèse.

([1]) B. Labory et G. Laville, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1401.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Préparation et quelques propriétés électriques de couches minces de* InSb. Note de M. **Constantin Paparoditis**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On a préparé par évaporation thermique dans le vide d'une pompe à diffusion des couches minces de InSb sur mica. On est parti d'un composé stœchiométrique de type n ([1]) ayant une concentration d'impuretés 5.10^{-14} cm^{-3} (résistivité $\rho = 7.10^{-3}$ cm; coefficient de Hall, $R_H = 400$ cm^3/A. s. à 300° K). Les couches (*fig.* 1) ont la forme de

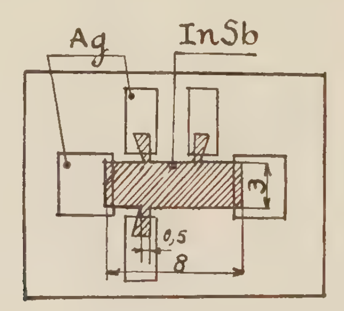


Fig. 1. — Forme des échantillons.

rectangles de 8×3 mm. Les contacts sont assurés par des bandes d'argent évaporé. Le dépôt des couches était suivi d'un recuit sous circulation d'argon à des températures variant entre 150 et 400° C. Dans notre mode de préparation, la stabilité des propriétés était obtenue après un recuit d'une heure environ.

On a mesuré la résistivité et l'effet Hall, à température ambiante, de couches d'épaisseur 200, 700 à 780, 1200 à 1700 Å. Le champ pour la mesure de l'effet Hall était H = 6 700 Oe. Toutes les couches sont de type n. Les figures 2 et 3 donnent les tracés des courbes expérimentales. On remarquera que pour des températures de recuit comprises entre 230 et 280° C, on obtient des valeurs *maxima pour* ρ *et* R_H, avec des chutes très brusques en dehors de cet intervalle de température de recuit. Les couches recuites entre 230 et 280° C présentent toutes les caractéristiques d'un semi-conducteur. En particulier, des mesures faites entre 77 et 360° K montrent un comportement de ρ et R_H, en fonction de T, identique à

celui du composé massif [1]. A l'air liquide, le signe de l'effet Hall est tantôt positif, tantôt négatif; sa valeur absolue révèle une concentration en porteurs de charge dans la zone d'exhaustion supérieure ou égale à 2.10^{17} cm^{-3}. Aux basses températures, la magnétorésistance a été observée. Le régime intrinsèque apparaît pour les températures comprises entre 300 et 360° K selon les échantillons.

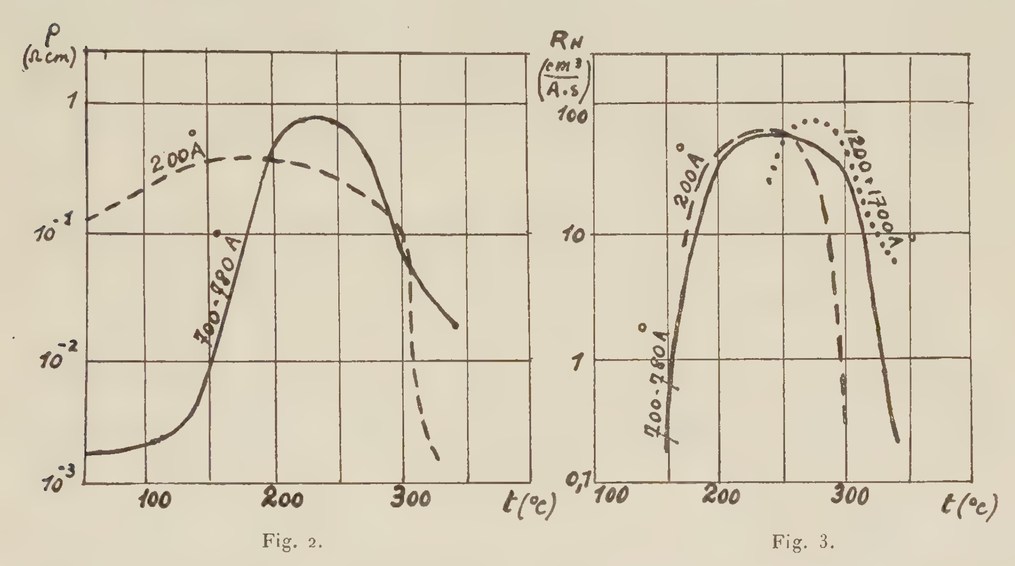


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2. — Résistivité des couches en fonction de la température.
Fig. 3. — Constante de Hall en fonction de la température.

On a cherché à relier ce comportement électrique à la structure déterminée par les rayons X. Le diagramme de Debye-Scherrer présente, pour la couche non recuite, les raies du composé avec des traces des éléments In et Sb. Pour le recuit à 280° C, ces traces ont disparu et l'on n'a que les raies du composé. Pour le recuit à 350° C, on voit réapparaître de faibles traces des éléments. Il semble donc qu'il y ait, pendant l'évaporation, dissociation d'une petite partie du composé, dans le creuset, en ses éléments, due à la différence des tensions de vapeur respectives. Si l'on considère aussi les différences des vitesses d'évaporation des deux éléments, il est possible que la couche présente, dans le sens de l'épaisseur, une hétérogénéité de composition conduisant à une conductivité métallique plus marquée pour les couches les plus épaisses. Le recuit favorise la diffusion et, entre 230 et 280° C, la couche acquiert une composition stœchiométrique homogène. Pour les températures de recuit supérieures, il est probable que nos méthodes actuelles de préparation ne soient plus satisfaisantes.

On a examiné aussi en microscopie électronique des couches sur un

support de sel gemme. On peut constater un aspect cristallin, certains grains présentent des mâcles et la grosseur des grains est de l'ordre de 400 Å. Toutes les précautions ont été prises pour réduire au minimum l'action du faisceau électronique.

De la valeur de la mobilité $\mu = R_H/\rho$, on peut déduire que le libre parcours moyen est de l'ordre de 30 Å pour les couches traitées à 280° C. Ce nombre est très inférieur aussi bien à la grandeur du libre parcours moyen de InSb massif qu'à l'épaisseur des couches. La faible mobilité semble être surtout reliée à la structure des couches.

(1) M. Rodot, P. Duclos, F. Köver et H. Rodot, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2522.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *L'effet Overhauser dans les liquides.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons un liquide contenant des spins nucléaires $\vec{I}$ et des spins électroniques $\vec{S}$ (des impuretés paramagnétiques par exemple) couplés entre eux par interaction dipôle-dipôle. Il est bien connu que la saturation de la raie de résonance magnétique électronique modifie la polarisation nucléaire : c'est l'effet Overhauser. Par contre, il n'existe pas d'effet Overhauser dans un cristal diamagnétique contenant des impuretés paramagnétiques lorsque le couplage noyaux-électrons est du type dipôle-dipôle. Si l'on considère ce cristal comme un liquide de viscosité très grande, et si l'on admet que l'intensité de l'effet Overhauser dans un liquide est une fonction continue des paramètres qui fixent les mouvements moléculaires dans ce liquide, on doit en conclure que la polarisation nucléaire obtenue dans un liquide par saturation de la résonance électronique dépend des fréquences caractéristiques du mouvement brownien. C'est ce que nous allons montrer, ici.

1. L'hamiltonien du système comprenant un noyau de rapport gyromagnétique γ et un électron placés dans un champ magnétique H_0 constant dirigé suivant l'axe Oz est

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar H_0 I_z + 2\beta H_0 S_z + W_D + W_E, \tag{1}$$

β est le magnéton de Bohr. W_D est l'énergie de couplage dipôle-dipôle entre le noyau et l'électron. W_E est le couplage qui associe l'électron au réseau (par exemple un couplage spin-orbite) et qui provoque la relaxation du spin électronique. Par suite du mouvement brownien, W_D et W_E sont des opérateurs fonctions aléatoires stationnaires du temps.

L'hamiltonien (1) suppose que la concentration en impuretés paramagnétiques dans le liquide est suffisante pour que les spins nucléaires se relaxent

principalement par l'intermédiaire de leur couplage W_D avec les spins électroniques. Pour simplifier les calculs, nous prendrons $I = S = 1/2$.

Les états propres de la partie statique $-\gamma\hbar H_0 I_z + 2\beta H_0 S_z$ de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ sont $|ab)$, où a et b prennent indépendamment les valeurs $\pm 1/2$. En abrégé, ce sont donc les états $|--)$, $|-+)$, $|+-)$, $|++)$, le premier signe se rapportant au spin nucléaire et le second au spin électronique. La perturbation $W_D + W_E$ induit entre ces états des transitions. Nous désignerons par $W_{(ab,cd)}$ la probabilité de la transition $|ab) \to |cd)$ par unité de temps si la température du liquide était infinie. En général, on pourra considérer le liquide à une température T finie comme un thermostat à cette température T, les probabilités $W_{(ab,cd)}$ devront alors être pondérées à l'aide de facteurs de Boltzmann convenables.

Désignons par $N(ab)$ la probabilité que le système soit dans l'état $|ab)$, on aura alors

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dN(--)}{dt} = &-N(--)[W_{(--,-+)}e^{-\Delta} + W_{(--,+-)}e^{\delta} + W_{(--,++)}e^{-\Delta+\delta} + V_{(--,-+)}] \\ &+ N(-+)[W_{(-+,--)}e^{\Delta} + V_{(-+,--)}] \\ &+ N(+-)W_{(+-,--)}e^{-\delta} + N(++)W_{(++,--)}e^{\Delta-\delta}, \\ \frac{dN(-+)}{dt} = &-N(-+)[W_{(-+,--)}e^{\Delta} + W_{(-+,++)}e^{\delta} + W_{(-+,+-)}e^{\Delta+\delta} + V_{(-+,--)}] \\ &+ N(--)[W_{(--,-+)}e^{-\Delta} + V_{(--,-+)}] \\ &+ N(++)W_{(++,-+)}e^{-\delta} + N(+-)W_{(+-,-+)}e^{-\Delta-\delta} \end{aligned} \right.$$

et deux équations analogues pour $dN(+-)/dt$ et $dN(++)/dt$.

On a posé

$$\hbar\Omega = 2\beta H_0, \qquad \omega = \gamma H_0, \qquad \Delta = \frac{\hbar\Omega}{2kT}, \qquad \delta = \frac{\hbar\omega}{2kT};$$

$\Delta > 0$, $\delta > 0$ si $\gamma > 0$. Les $V_{(a\pm,\, a\mp)}$ désignent les probabilités par unité de temps des transitions induites par le champ magnétique oscillant à la fréquence cyclique Ω et destiné à saturer la résonance électronique. A la saturation, $V_{(a\pm,\, a\mp)} \to \infty$. Lorsque l'état de régime est alors établi, on aura

$$\frac{dN(--)}{dt} = \frac{dN(-+)}{dt} = \frac{dN(+-)}{dt} = \frac{dN(++)}{dt} = 0$$

et il en résulte nécessairement que

$$N(--) = N(-+), \qquad N(+-) = N(++).$$

Les populations des niveaux nucléaires $(+)$ et $(-)$ sont donc respectivement

$$N(++) + N(+-) = 2N(++) \qquad \text{et} \qquad N(-+) + N(--) = 2N(--).$$

Ajoutons les deux équations (2) membre à membre, il vient

$$(3)\quad \frac{N(++)}{N(--)} = \frac{[W_{(--,+-)} + W_{(-+,++)}]e^{\delta} + W_{(--,++)}e^{-\Delta+\delta} + W_{(-+,+-)}e^{\Delta+\delta}}{[W_{(+-,--)} + W_{(++,-+)}]e^{-\delta} + W_{(++,--)}e^{\Delta-\delta} + W_{(+-,-+)}e^{-\delta-\Delta}}$$

qui traduit l'effet Overhauser. On remarquera que (3) ne contient pas les probabilités $W_{(a\pm,\, a\mp)}$ des transitions de relaxation des spins électroniques.

2. On a

$$W_D = -2\beta\gamma\hbar(A + B + C + D + E + F),$$

avec

$$B = -\frac{r^{-3}}{4}[I_+S_- + I_-S_+](1 - 3\cos^2\theta),$$

$$C = -\frac{3r^{-3}}{2}[I_+S_z + I_zS_+]\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi}, \qquad D = C^*,$$

$$E = \frac{3}{4}r^{-3}I_+S_+\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}, \qquad F = E^*,$$

$\vec{r}(r, \theta, \varphi)$ est le rayon vecteur qui joint le noyau à l'électron.

Il résulte des règles de sélection des opérateurs B, C, D, E, F que

$$(4) \quad \begin{cases} W_{(--,+-)} = W_{(-+,++)} \sim \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(--|C(t)|+-)(+-|D(0)|--)}\, e^{i\omega t}\, dt, \\ W_{(--,++)} \sim \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(--|E(t)|++)(++|F(0)|--)}\, e^{i(\omega-\Omega)t}\, dt, \\ W_{(-+,+-)} \sim \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(-+|B(t)|+-)(+-|B(0)|-+)}\, e^{i(\Omega+\omega)t}\, dt. \end{cases}$$

Pour évaluer les $W_{(ab,cd)}$ de façon approchée, nous ferons les hypothèses simplificatrices suivantes :

a. Les mouvements moléculaires dans le liquide sont isotropes.

b. Les fonctions de corrélation qui figurent sous les intégrales (4) sont de la forme

$$k e^{-\frac{t}{\tau_c}} e^{-\frac{t}{T_1}}.$$

Le facteur e^{-t/τ_c} provient du mouvement relatif du spin électronique par rapport au spin nucléaire; τ_c, temps de corrélation de ce mouvement relatif, est donné en ordre de grandeur par

$$\tau_c = \frac{\pi\eta}{kT}(a_n + a_e)\, a_n a_e,$$

où η est la viscosité du liquide et où a_e et a_n représentent les rayons de l'ion paramagnétique et de l'édifice moléculaire auquel appartient le noyau. k vaut 3 pour $W_{(--,+-)}$, 12 pour $W_{(--,++)}$ et 2 pour $W_{(-+,+-)}$. Le facteur e^{-t/T_1} provient du mouvement de relaxation du spin électronique; T_1 désigne le temps de relaxation du spin électronique. On trouve alors (avec $\Delta \ll 1$, $\delta \ll 1$)

$$(5) \qquad \frac{N(++)}{N(--)} = 1 - \frac{\Delta}{1 + \lambda\Omega^2 \dfrac{\tau_c^2}{\left(1 + \dfrac{\tau_c}{T_1}\right)^2}} + 2\delta,$$

λ est de l'ordre de l'unité. (5) montre que la polarisation nucléaire obtenue en saturant la résonance électronique décroît très rapidement en valeur absolue lorsque $\tau_c/[1+(\tau_c/T_1)]$ augmente. Pour $\Omega\tau_c \ll 1$ et $\tau_c \ll T_1$, on trouve

$$\frac{N(+\,+)}{N(-\,-)} = 1 - \Delta + 2\delta, \quad (6)$$

valeur qui diffère de 4δ de celle calculée par Abragam.

Lorsque le spectre électronique présente une structure hyperfine, (5) n'est plus quantitativement valable, mais on observera encore une décroissance très rapide de la polarisation nucléaire lorsque la viscosité augmente à condition que les intervalles hyperfins soient faibles devant $\hbar\Omega$.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur les relations entre la constante de vitesse des réactions en phase liquide avec les grandeurs physiques du solvant.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Josef Barthel**, transmise par M. Francis Perrin.

Des expressions générales sont données pour calculer pour des séries de solvants les variations des constantes de vitesse d'une réaction. Elles sont établies à partir d'hypothèses sur l'état de référence et sur le mécanisme de réaction dans les milieux comparés. Elles permettent d'obtenir des expressions plus spécifiques pour les réactions dont les modèles électrostatiques, parallèles aux images cinétiques, sont calculables.

Nous avons cherché à mettre en évidence la possibilité de prévoir la variation de la constante de vitesse d'une réaction en phase liquide en fonction des données accessibles du solvant. Dans cette Note nous retenons des *réactions qui s'effectuent selon le même mécanisme — identité du complexe de transition — pour une série de solvants*. Les expressions proposées sont calculées en prenant *un de ces solvants comme état de référence*.

La constante de vitesse k d'une réaction

$$A + B \rightleftharpoons X^{\ddagger} \rightarrow \text{Produits} \quad (1)$$

dont la vitesse v est donnée par l'équation

$$v = \mathrm{k}[A][B]$$

peut être exprimée à l'aide de la théorie des vitesses absolues de réaction [1].

$$\mathrm{k} = \varkappa \frac{kT}{h} K_{\ddagger}, \quad (2)$$

où $\varkappa$ est le coefficient de transmission, k la constante de Boltzmann, h la

constante de Planck et $K_{\ddagger}$ la constante d'équilibre entre les concentrations des produits initiaux A et B et celle du complexe de transition $X^{\ddagger}$ en tenant compte de certaines hypothèses sur la nature des liaisons du complexe de transition. L'application de l'équation (2) dans la phase liquide permet l'introduction de la vraie constante d'équilibre thermodynamique $K^s_{\ddagger}$ du système envisagé, à l'aide de coefficients d'activité convenables

$$(3) \qquad k = \frac{kT}{h} K^s_{\ddagger} \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_{X_{\ddagger}}}.$$

Une considération simple permet de comparer les constantes de réactions dans une série de systèmes liquides et d'interpréter les variations de la constante de vitesse dans celle-ci. Supposons que dans un solvant de la série, dit solvant de référence, la réaction s'effectue avec une constante de vitesse k_0, et avec la constante k dans un autre solvant. Nous décomposons les coefficients d'activité de (3)

$$\alpha_i = \beta_i \gamma_i,$$

de telle manière que les coefficients β_i ramènent la constante de vitesse de la réaction dans le solvant donné à celle qui lui correspond dans l'état de référence. Les γ_i permettent le passage de l'état de référence à un état idéal.

$$(4) \qquad k = k_0 \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{X^{\ddagger}}}.$$

On peut écrire l'équation (4) sous la forme

$$(5) \qquad \ln k - \ln k_0 = \ln \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{X^{\ddagger}}}.$$

La valeur de $\beta_A \beta_B / \beta_{X^{\ddagger}}$ est accessible sans connaître les coefficients β_A, β_B et $\beta_{X^{\ddagger}}$ séparément.

$$(6) \qquad \ln \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{X^{\ddagger}}} = \ln \frac{[X^{\ddagger}]}{[A][B]} - \ln \frac{[X^{\ddagger}]_0}{[A]_0 [B]_0},$$

l'indice zéro est attaché au solvant de référence.

Pour la formation du complexe de transition nous faisons l'hypothèse suivante : La formation du complexe de transition correspond à une configuration particulière de A et B lorsque la particule B se trouve au point géométrique $P + \Delta P$ autour de A. La concentration effective $[B]^*$ de B dans le domaine $P + \Delta P$ autour de A est donnée par l'expression

$$(7) \qquad [B]^* = [B] \exp\left[- \frac{E(P)}{kT} \right].$$

Si le mécanisme de réaction est le même dans les deux solvants comparés, on a

$$(8) \qquad \frac{[X^{\ddagger}]}{[A][B]^*} = \frac{[X^{\ddagger}]_0}{[A]_0 [B]^*_0} = \text{const.}$$

et à partir de (6), (7) et (8) on détermine l'expression

$$kT \ln \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{X^\ddagger}} = E_0(P) - E(P).$$

Finalement on obtient en tenant compte de (5)

$$kT(\ln k - \ln k_0) = E_0(P) - E(P). \tag{9}$$

E(P) ainsi que $E_0(P)$ contiendront les grandeurs physiques propres aux participants de la réaction d'une part et propres au solvant d'autre part. Une expression générale, valable pour des réactions de nature assez différentes, dérivées à partir de (9) serait trop compliquée pour en tirer des conclusions pratiques. Suivant le type de la réaction, on peut, parmi tous les paramètres, en négliger quelques-uns par rapport aux autres. L'équation (9) sert alors — avec des hypothèses convenables — à dériver différentes expressions cinétiques *pour des groupes de réactions*.

Parmi ces hypothèses il en est certaines communes à plusieurs groupes. En particulier il est intéressant de séparer les énergies $E_0(P)$ et E(P) en une partie électrostatique E^e et en une partie non électrostatique E^n

$$E(P) = E^e(P) + E^n(P).$$

Pour les réactions entre particules créatrices de champs forts (ions et dipôles forts) on peut supposer

$$|E_0^n(P) - E^n(P)| \ll |E_0^e(P) - E^e(P)|.$$

Dans ces cas l'interprétation de la variation de k est ramenée à un problème purement électrostatique : la détermination du potentiel $\psi(P)$ de la distribution de charges du complexe de transition envisagé.

Dans des Notes antérieures ([2]), ([3]) nous avons exposé des méthodes de calcul pour le potentiel électrique ψ et grandeurs dérivées. Ces grandeurs électriques sont nécessaires pour l'étude des types de configurations moléculaires relatives aux réactions « dipôle-ion » en cinétique chimique. La réaction de décétolisation, étudiée au laboratoire, permet une vérification des idées de cette Note pour un exemple type « dipôle-ion ». Dans ce cas on trouve que les contributions non électrostatiques sont négligeables ([4]) et que $E(P) = ez_B\psi(P)$. Ces résultats feront l'objet d'une publication prochaine.

(*) Séance du 9 septembre 1957.

([1]) *Voir* par exemple GLASTONE, LAIDLER et EYRING, *The Theory of Rate Processes.*, Mc. Graw Hill Book Comp., 1941.

([2]) J.-E. DUBOIS et J. BARTHEL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 201

([3]) J.-E. DUBOIS et J. BARTHEL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1460.

([4]) J. BARTHEL, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Saarbrücken, 1956.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur « l'activité magnétique » des porteurs de charges libres dans les carbones graphitisés.* Note de M. **André Marchand**, présentée par M. Paul Pascal.

Certains échantillons de coke et de noir de carbone possédant des susceptibilités magnétiques très voisines entre 78 et 293° K, on envisage l'existence éventuelle de plusieurs types de porteurs de charges, les uns actifs et les autres inactifs du point de vue magnétique. Les résultats expérimentaux suggèrent une intéressante relation entre la température de dégénérescence et la susceptibilité à basse température.

Nous avons montré ([1]), ([7]) que l'anisotropie diamagnétique du graphite et des noirs de carbone peut s'interpréter en faisant intervenir un gaz bidimensionnel de porteurs de charges. Si N/S est le nombre d'atomes de carbone par unité de surface de plan graphitique, les νN porteurs, de masse effective $m^\star = m/\alpha$, forment un gaz plan dont la température de dégénérescence est $T_0 = \nu N h^2 \alpha / 4\pi m k S$ (m étant la masse électronique réelle).

Comme α est toujours grand, ce gaz ne possède pratiquement qu'une susceptibilité diamagnétique, anisotrope, dirigée suivant la normale au plan graphitique, dont la valeur est

$$K = -\frac{\nu N \mu^2 \alpha^2}{3kT_0 S}\left(1 - e^{-\frac{T_0}{T}}\right) = K_0\left(1 - e^{-\frac{T_0}{T}}\right) \tag{1}$$

où μ est le magnéton de Bohr : $eh/4\pi mc$.

La comparaison entre la courbe expérimentale $K = f(T)$ et la courbe théorique tirée de l'équation (1), permet de déterminer les valeurs de K_0 et T_0, et, par suite, le nombre νN et la masse effective m/α des porteurs présents dans un noir de carbone.

Cette interprétation, qui peut s'étendre avec succès à toutes les catégories de carbone possédant une structure graphitique, a toutefois l'inconvénient de supposer le nombre des porteurs de charges indépendant de la température. Si l'on admet que ces porteurs sont les trous présents en excès dans la bande π ou les électrons de la bande de conduction, il est difficile de comprendre comment leur nombre pourrait ne pas augmenter de façon appréciable avec la température, du fait de l'excitation thermique. Les valeurs trouvées pour ν et $m^\star$ sont, d'autre part, notablement plus faibles que celles que laissent prévoir les mesures relatives aux propriétés électriques des carbones et du graphite ([2]).

Ces diverses remarques conduisent à l'idée qu'il pourrait y avoir en réalité plusieurs types de porteurs de charges. Les uns, peu nombreux mais possédant une très faible masse effective, seraient « magnétiquement actifs »; les autres, bien que beaucoup plus nombreux, ne contribueraient que de façon négligeable à la susceptibilité magnétique en raison de leur plus grande masse effective.

Du point de vue théorique, une telle idée trouve quelque justification dans les résultats de Johnston [3] (modèle de bande à quatre types de porteurs). Du point de vue expérimental, il semble que Galt, Yager et Dail [4] aient mis en évidence, par résonance cyclotronique dans le graphite, au moins trois types de porteurs, dont certains ont une très faible masse effective.

Dans le cadre d'une telle hypothèse, il était donc intéressant de chercher à savoir si certains carbones, pour lesquels l'examen des propriétés électriques laisse prévoir des nombres de porteurs extrêmement différents, peuvent néanmoins posséder des propriétés magnétiques très voisines, sinon identiques. De tels carbones, en supposant qu'ils existent, différeraient alors seulement par le nombre et les caractéristiques de leurs porteurs de charges « magnétiquement inactifs ».

Nous avons donc étudié les quatre échantillons suivants :

1. Coke « Texas-Lockport » traité à 2 100° C } Coke de Pennsylvanie (U.S.A.).
2. Coke « Texas-Lockport » traité à 2 200° C }
3. « P 33 » traité à 2 200° C } Noir de carbone manufacturé par
4. « P 33 » traité à 2 400° C } G. L. Cabot Inc.-Cambridge (U. S. A.).

Les susceptibilités à basse température de ces quatre corps sont comprises dans l'intervalle -8.10^{-6} à -10.10^{-6}; il leur correspond donc des valeurs de K_0 suffisamment proches les unes des autres pour que la comparaison de la variation thermique des quatre susceptibilités soit significative. D'autre part, les valeurs du coefficient Hall à 78° K sont voisines de $+5$ (échantillon 1) et $+4$ (échantillon 2) pour le coke [5], alors qu'elles dépassent $+20$ pour P 33 [6]. Nous verrons plus loin la signification qu'il convient d'attribuer à ces valeurs très différentes du coefficient Hall quant au nombre des porteurs responsables des propriétés électriques.

Nous avons déterminé les courbes représentant la variation thermique de la susceptibilité entre 78 et 293° K pour les quatre échantillons. La précision sur la susceptibilité est supérieure à 2 %. L'erreur sur la température ne dépasse pas 3° en général, mais peut atteindre 4 ou 5° au-dessous de $-170°$ C.

La comparaison entre les points expérimentaux et la courbe théorique donnée par l'équation (1) nous a permis de déterminer les valeurs de K_0 et T_0 et celles de ν et m^* qui s'en déduisent. Elles sont réunies dans le tableau ci-dessous. Nous y avons ajouté les valeurs relatives à un échantillon de P 33 précédemment étudié [1].

Échantillons.	T_0 (°K).	$-10^6 K_0$.	$10^5 \nu$.	m^*.
1. Cokes « Texas-Lockport » — 2100°	370	22,35	1,53	0,0044 m
2. » » » 2200°	345	23,30	1,37	0,0042 m
3. P 33 traité à 2200°	375	25,35	1,37	0,0039 m
4. P 33 » » 2400°	335	28,05	1,11	0,0035 m
5. P 33 » » 1500°	660	5,61	10,9	0,018 m

Si l'on considère la série des trois échantillons de P 33, le diagramme obtenu en portant T_0 en abscisse et K_0 en ordonnée fait ressortir une remarquable linéarité de la variation de K_0 en fonction de T_0. Les données expérimentales dont nous disposons sont bien entendu encore très insuffisantes pour pouvoir acquérir une certitude, toutefois l'analyse que nous avons faite des résultats obtenus par Pinnick et Kiive [8] sur la variation thermique de la susceptibilité dans une série homogène de cokes semble confirmer que, pour un type déterminé de carbone, K_0 dépend linéairement de T_0.

La variation de K_0 en fonction de T_0 pour P 33 nous indique que des échantillons de P 33 pour lesquels les valeurs de K_0 seraient $-22,35.10^{-6}$ et $-23,30.10^{-6}$ correspondraient à des valeurs de T_0 respectivement égales à 415°K et 405°K. Pour une même valeur de K_0, la valeur de T_0 est donc pour P 33 supérieure de 50 à 60 à celle du coke.

Il n'est donc pas possible de dire qu'il existe des échantillons de coke et de P 33 possédant rigoureusement la même susceptibilité à toute température. Les propriétés magnétiques des uns et des autres sont toutefois extrêmement voisines, particulièrement si l'on compare cette différence de 60° à la différence de 15 unités qui existe entre les valeurs du coefficient Hall : entre les deux échantillons de coke, T_0 diffère déjà de 25° alors que le coefficient Hall ne diffère que d'une unité. On peut donc dire que les valeurs de T_0 sont pratiquement les mêmes pour des échantillons de P 33 et de coke possédant la même valeur de K_0.

Si l'on admet que la forme et la position relative des bandes d'énergie est la même pour P 33 et pour le coke, la différence entre les valeurs du coefficient Hall ne peut s'interpréter qu'en supposant qu'à 0°K les échantillons de coke et de P 33 contiennent des nombres très différents de trous dans la bande π. On devrait donc, dans ce cas, s'attendre à trouver des valeurs très différentes de la température de dégénérescence. Le fait de trouver par voie magnétique des valeurs de T_0 peu différentes pour nos échantillons de P 33 et de coke implique donc, soit que la structure des bandes n'est pas la même pour ces deux corps, soit qu'une partie seulement des porteurs de charges sont magnétiquement actifs.

(1) A. Pacault et A. Marchand, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 489.
(2) S. Mrozowski, *Phys. Rev.*, **85**, 1952, p. 609.
(3) D. F. Johnston, *Proc. Roy. Soc.*, London, A **227**, 1955, p, 349.
(4) J.-K. Galt, W. A. Yager et H.-W. Dail, *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 1586.
(5) S. Mrozowski et A. Chaberski, *Phys. Rev.*, **104**, 1956, p. 74.
(6) S. Mrozowski, Communication privée.
(7) A. Marchand, *Thèse* Paris ; *Ann. de Chimie*, 1957.
(8) H.-T. Pinnick et P. Kiive, *Phys. Rev.*, **102**, 1956, p. 58.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction des rayons X du diagramme des alliages or-cuivre autour de la composition équiatomique* AuCu. Note (*) de MM. **Antoine Pianelli** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la région du diagramme or-cuivre entourant la composition équiatomique AuCu, deux faisceaux de courbes conjuguées définissent les domaines d'équilibre des trois phases, α solution solide désordonnée, AuCuII et AuCuI, et de leurs mélanges $(\alpha)+(\text{II})$ et $(\text{II})+(\text{I})$. Les transformations $(\alpha)\rightleftharpoons(\text{II})$ et $(\text{II})\rightleftharpoons(\text{I})$ sont donc des transformations du premier ordre.

La diversité des conclusions auxquelles ont abouti les nombreux auteurs qui ont étudié, par les méthodes les plus variées, les alliages or-cuivre, nous a conduits à essayer de retracer, par analyse radiocristallographique, le diagramme d'équilibre de ces alliages dans leur domaine de transformation à l'état solide. Dans la présente Note, nous limitons notre exposé à la région qui entoure la composition équiatomique AuCu.

Comme la pulvérisation des alliages en vue de l'analyse par diffraction des rayons X provoque un écrouissage qui altère les structures de revenu, nous avons été conduits à adopter l'ordre suivant dans les opérations de préparation des échantillons :

— Fusion à 1100° C sous vide des métaux purs en proportions convenables et contrôle spectrographique de la pureté.

— Homogénéisation à 500° pendant 10 jours et trempe.

— Mise en poudre à la lime.

— Suppression de l'écrouissage par un nouveau recuit de 10 jours à 500° et trempe.

— Revenu isotherme qui conduit à la structure d'équilibre (durée nécessaire pour atteindre l'équilibre : 48 h au-dessus de 300° et jusqu'à un mois pour des températures plus basses) et enfin trempe.

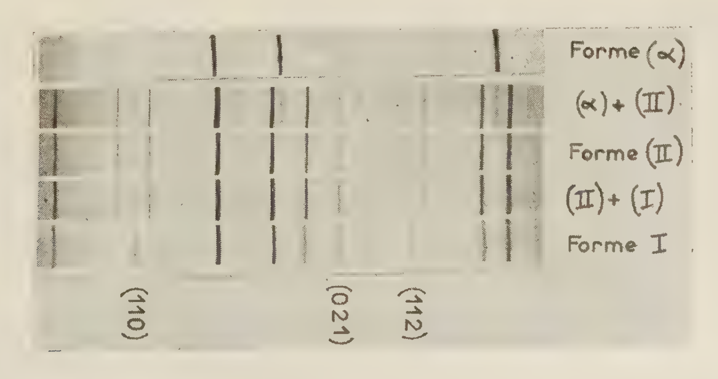


Fig. 1. — Cliché de diffraction des rayons X des trois formes et de leurs mélanges en équilibre à la composition de 45 % en atomes d'or.

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée par transmission à l'aide d'une chambre Guinier-Seeman-Bohlin à monochromateur de quartz, nous a permis d'identifier dans les alliages revenus les trois formes structurales suivantes : la forme α, solution solide cubique, la forme AuCu I quadratique dont la maille est très voisine d'un cube à faces centrées, la forme AuCu II orthorhombique de Johansson et Linde ([1]).

La forme I se distingue de la forme α par la présence de raies supplémentaires habituellement dites de « surstructure ». Sur le cliché de la forme II, ces raies de « surstructure » sont remplacées tantôt par deux raies, tantôt par quatre raies, que Johansson et Linde interprètent parfaitement en admettant que la forme II possède une maille de multiplicité 10 dans la direction [010].

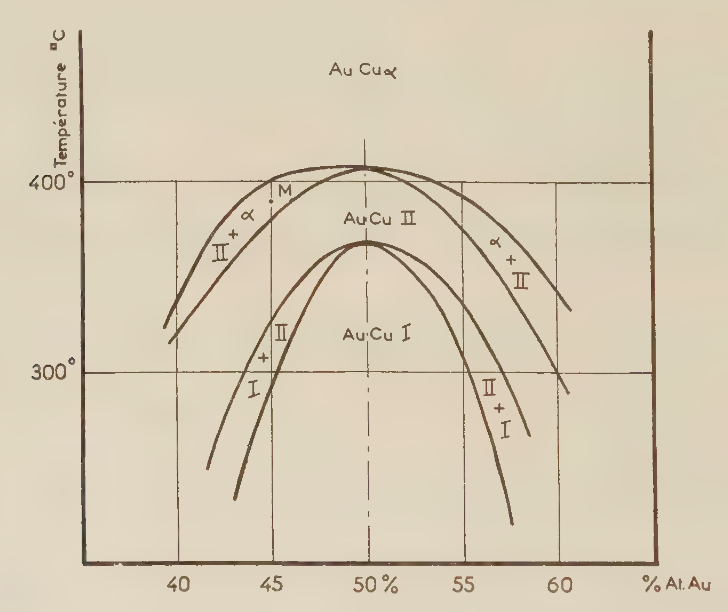


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre des alliages or-cuivre autour de la composition équiatomique AuCu.

Nous avons tracé le diagramme de la figure 2, en déterminant les structures d'équilibre relatives aux compositions 40, 45, 50, 55 et 60 % en atomes d'or. Les courbes d'équilibre sont obtenues par une méthode d'approche basée sur l'apparition ou la disparition, sur le cliché de diffraction des rayons X, de certaines raies caractéristiques de chacune des phases. En chaque point, nous avons vérifié la parfaite réversibilité des changements d'état en faisant varier la température dans un sens et dans l'autre, et nous pouvons affirmer que les courbes de la figure 2 définissent de véritables domaines d'équilibre.

Les deux courbes conjuguées de chaque faisceau présentent une tangente commune pour la composition équiatomique, ce qui confirme les résultats que R. A. Oriani ([2]) a obtenus en effectuant des mesures de potentiels d'électrodes sur les alliages or-cuivre.

Nous avons effectué en outre une étude micrographique des alliages revenus en poudre, en fixant la poudre à la surface d'un bloc d'araldite afin d'en polir les grains. Les micrographies (*fig.* 3), obtenues par T. Baumann sur un alliage à 45 %, dont l'état est défini par le point M sur le diagramme de la figure 2, donnent une preuve supplémentaire de l'existence du mélange (α)+(II).

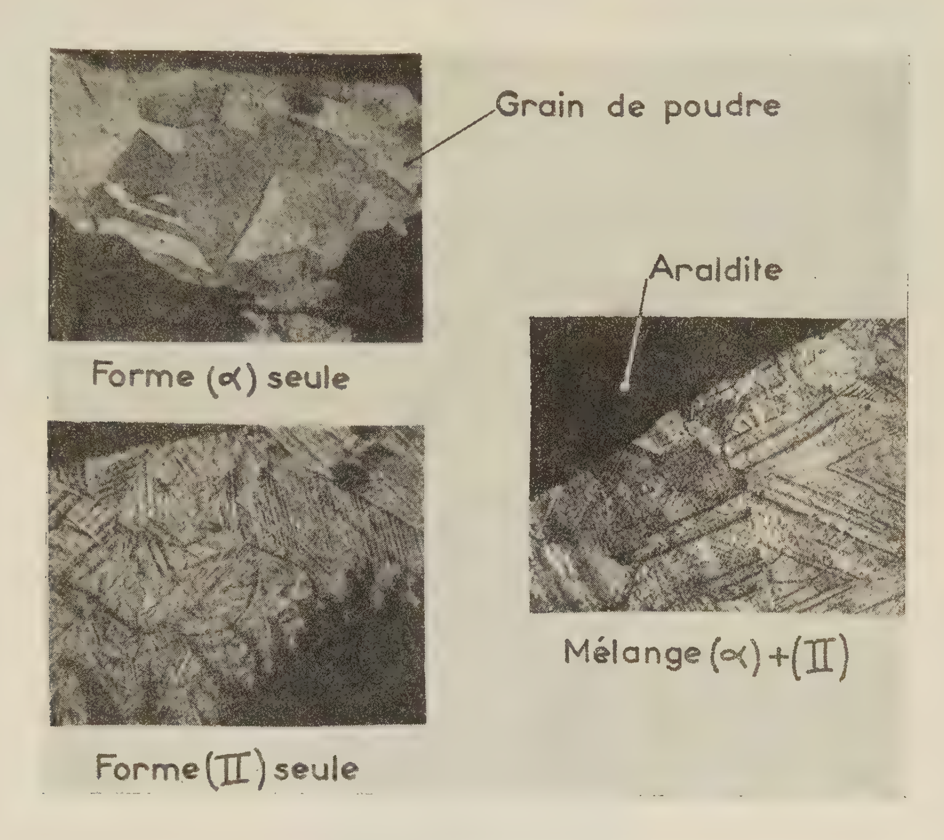


Fig. 3. — Micrographies des alliages or-cuivre en poudre à la composition 45 % At Au. (attaque par l'eau régale). (Clichés Baumann.)

Le tracé du diagramme d'équilibre et en particulier la présence sur ce diagramme de domaines d'équilibre entre les phases (α) et (II) d'une part, (II) et (I) d'autre part, montrent que, malgré la parenté de structure entre ces phases, les transformations (α) ⇌ (II) et (II) ⇌ (I) sont de véritables transformations du premier ordre. Cette conclusion avait déjà été exprimée par J. B. Newkirk en ce qui concerne la transformation (α) ⇌ (II).

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) Johanson et Linde, *Ann. Physik*, 25, n° 1, 1936, p. 1-48.

(2) R. A. Oriani, *Acta Metallurg.*, 2, n° 4, 1954, p. 608-615.

(3) J. B. Newkirk, *J. Metals*, 5, n° 6, 1953, p. 823-826.

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'effet du béryllium sur la forme des précipités d'oxydation interne par chauffage à l'air des alliages cuivre-chrome.* Note de MM. **Donald Whitwham, Michel Scheidecker** et **Jean Hérenguel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une étude sur la cinétique de l'oxydation sous-cutanée des alliages cuivre-chrome (0,6 à 0,9 % Cr), nous avons remarqué un changement complet de la structure de cette zone d'oxydation interne, quand une addition de 0,15 % Be est faite à l'alliage.

Comme on le sait, le chauffage de l'alliage Cu-Cr dans l'air produit à la fois une couche superficielle d'oxyde et une zone d'oxydation interne dans laquelle le chrome est oxydé préférentiellement, l'oxyde formé étant dispersé dans les grains ainsi qu'aux joints. Nous avons trouvé en outre que des bâtonnets d'oxyde s'organisent souvent en structure de Widmanstätten, comme on peut le voir sur la figure 1 (G = 1000) pour un échantillon chauffé dans l'air à 975°C pendant 2 h.

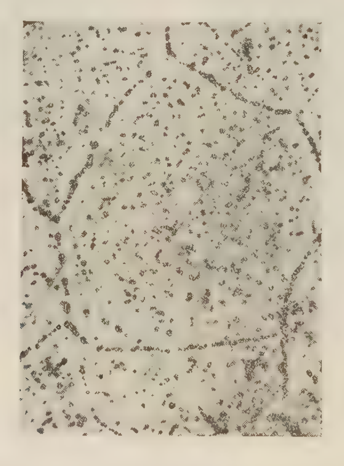


Fig. 1. — Alliage Cu-Cr sans addition : précipitation d'oxyde en structure de Widmanstätten.
Chauffage de 2 h à 975° C.
G = 1000.

La figure 2 montre la limite entre la zone d'oxydation interne et l'âme, et les particules de chrome séparées à la solidification du lingot et alignées par la transformation. (La solubilité maximum du chrome est seulement de 0,4 % à 975°C.) Celles-ci subissent l'oxydation en s'entourant d'un liséré d'oxyde vert, mais le motif des précipitations inter- et intragranulaires de l'oxyde est entièrement différent : la réaction se fait bien dans la solution solide et il y a ensuite précipitation et coalescence.

Quand une addition de béryllium (0,15 %) est faite à l'alliage, le processus d'oxydation interne est fortement modifié : la vitesse d'oxydation est ralentie;

la précipitation de l'oxyde subsiste dans certains joints de grains, mais on observe surtout des lisérés périodiques grossièrement parallèles à l'interface métal-oxyde (*fig.* 3, G = 130). Ces lisérés sont interrompus et ne sont pas en relation avec la texture du support.

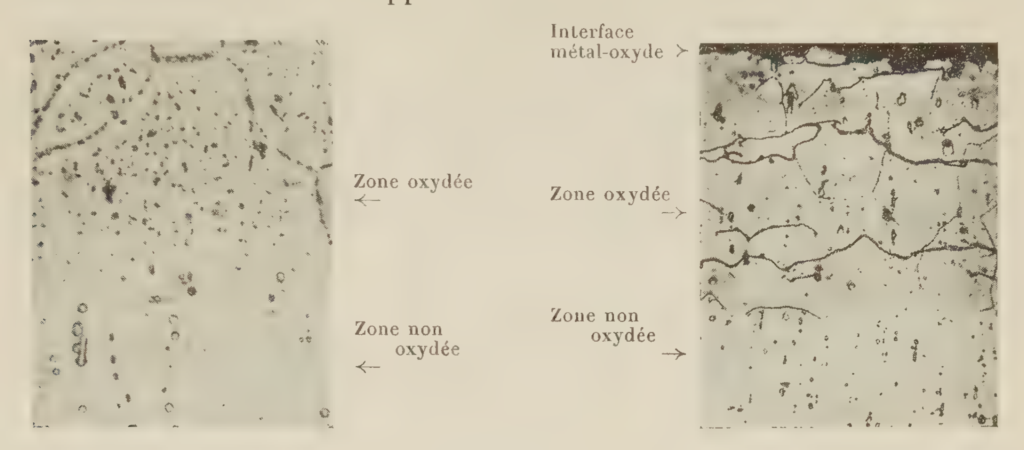


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Alliage Cu-Cr sans addition, chauffé 2 h à 975° C.
Différence de forme des particules de Cr et de Cr_2O_3.
G = 950.

Fig. 3. — Alliage Cu-Cr + 0,15 % Be. Précipitation discontinue de l'oxyde en lisérés.
Chauffage de 2 h à 975° C.
Polissage mécanique en milieu aqueux.
G = 130.

Pour les deux types d'alliage, le front général d'oxydation interne reste parallèle à la surface initiale : la limite avec l'âme se distingue par une différence de teinte visible seulement après polissage mécanique en milieu aqueux et qui s'efface après un polissage électrolytique normal (*fig.* 3).

Les deux modes de répartition de l'oxyde — en relation avec la structure du métal-support, ou périodique — ont déjà été décrits par F. N. Rhines [1] au cours d'une étude sur toute une série d'alliages binaires de cuivre; J. Moreau et J. Bénard ont aussi décrit la précipitation en lisérés périodiques à l'oxydation interne des alliages Ni-Al [2]. Le présent travail souligne la possibilité de passer d'un mécanisme à l'autre, sur un même alliage, par l'effet d'une faible addition. Les deux formes de précipitation et surtout de coalescence sont vraisemblablement associées à des mécanismes de nucléation et de croissance différents.

Des mesures de microdureté faites sur les échantillons oxydés et trempés à 975° C révèlent une différence entre l'âme et la zone d'oxydation interne :

	Microdureté (*) (kg/mm²).	
	Ame.	Zone d'oxydation interne.
Cu-Cr sans addition....................	97	116
Cu-Cr + 0,15 % Be....................	106	125 (**)

(*) Mesures faites sous charge de 18,5 g; (**) (entre les lisérés d'oxydes.

Dans les mêmes conditions la microdureté du cuivre est de 71 kg/mm².

Aucune différence de dureté significative n'a été observée entre deux lisérés successifs, dans le cas de l'alliage au Be. Par contre, cette dureté est plus grande que dans la solution solide non touchée par l'oxydation; ceci laisse penser qu'une précipitation d'oxyde très fine, non résolue par le microscope optique, doit exister entre les lisérés.

D'un point de vue pratique, les zones d'oxydation interne se montrent fragiles vis-à-vis de la déformation plastique : elles tendent à se fissurer suivant les lisérés d'oxyde, ou dans le cas de l'alliage normal suivant les joints de grains; les chauffages doivent en conséquence être effectués pour ces alliages en atmosphère non oxydante.

(1) *Trans. A. I. M. M. E.*, 137, 1940, p. 246.

(2) J. Moreau et J. Bénard, *La chimie des hautes températures*, C. N. R. S., Paris, 1954.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et polycondensation de l'acide amino-22 béhénique* Note de MM. **Georges Dupont**, **Georges Champetier**, **Joseph Cohen** et **Jean-Philippe Pied**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Nouvelle méthode de préparation de l'acide amino-22 béhénique $NH_2(CH_2)_{21}CO_2H$ et du polyamide résultant de sa polycondensation.

L'acide amino-22 béhénique a été préparé par B. Flaschentrager [1] à partir du tricosane-dioïque extrait de la cire du Japon par B. Flaschentrager et Friedrich Halle [2]. Nous en avons effectué sa synthèse à partir de l'acide phellonique extrait du liège, acide dont la structure a été élucidée par G. Dupont [3], Guillemonat et Strich [4], Ribas [5], Jensen [6] et Chicoisne [7].

L'acide phellonique ou acide hydroxy-22 béhénique a été transformé en acide bromo-22 béhénique suivant la réaction

$$CH_2OH(CH_2)_{20}CO_2H + BrH \rightarrow H_2O + Br(CH_2)_{21}CO_2H.$$

Puis l'aminoacide a été obtenu par action de l'ammoniac sur l'acide bromo-22 béhénique :

$$Br(CH_2)_{21}CO_2H + 2NH_3 \rightarrow BrNH_4 + NH_2(CH_2)_{21}CO_2H.$$

Les acides amino-13 et 14 béhéniques ont été préparés par Hanford [8].

Bromhydratation. — 15 g d'acide phellonique demi-brut, fondant à 93°C sont dissous dans 600 ml d'une solution acétique saturée d'acide bromhydrique. Dans ce mélange réactionnel, soumis à une bonne agitation, on fait barboter un courant d'acide bromhydrique sec pendant 10 h. L'acide bromhydrique était préparé en faisant couler goutte à goutte 500 g de brome dans de

la tétraline chauffée au bain-marie. Le bromo-acide cristallise par refroidissement. Il est séparé par filtration, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éther de pétrole (Rdt 94 %).

La solution acétique d'acide bromhydrique peut être utilisée pour des essais ultérieurs.

Le bromoacide est difficile à purifier. Celui qui a été utilisé pour l'amination (F 77°C) correspondait à l'analyse suivante : $C_{22}H_{43}O_2Br$, calculé %, C 63; H 10,26; Br 19,09; trouvé %, C 63,95; H 10,56; Br 17,85.

Amination. — L'amination est effectuée dans un flacon à réaction en verre épais, 2,5 g d'acide bromo-22 béhénique sont dissous dans un mélange de 50 ml d'alcool butylique, 50 ml d'alcool méthylique et 5 ml d'eau. Dans la solution refroidie à — 40° C, on fait barboter un courant d'ammoniac jusqu'à ce qu'il s'en condense 2,5 g. Le flacon est hermétiquement bouché et chauffé pendant 24 h à 80-90° C. L'aminoacide précipite à froid. Il est séparé par filtration, lavé à l'eau et recristallisé dans l'isobutyl méthylcétone. 1,9 g d'aminoacide pur est isolé F 145° C (bloc Maquenne). $C_{22}H_{45}O_2N$, calculé %, C 74,36; H 12,67; N 3,94; trouvé %, C 74,46; H 12,37; N 3,74.

Polycondensation. — L'aminoacide est chauffé sous atmosphère d'azote dans un tube plongeant dans un bain d'huile de silicone maintenu à une température constante, voisine de 250° C. On observe après la fusion un dégagement d'eau et un accroissement de la viscosité du produit.

Après 3 h de chauffage, le tube est refroidi. Le polymère

$$H-[NH(CH_2)_{21}CO]_n-OH$$

se solidifie en un bloc légèrement coloré, cassant et soluble dans le métacrésol. Le degré de polymérisation de ce produit, déterminé par la méthode des groupements terminaux, est de 10 environ. La vitesse de polycondensation n'a pas pu être mesurée à l'aide de la thermobalance de Chevenard, car l'aminoacide se sublime dans le four de l'appareil, toutefois la polycondensation est beaucoup plus lente que celle des aminoacides en C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}.

Le point de fusion, déterminé par la méthode de la disparition de la biréfringence des polymères à la fusion, est de 130° C. Ce bas point de fusion, voisin de celui des polyméthylènes non ramifiés, est la conséquence du grand nombre de groupements $-CH_2-$ séparant les fonctions amide dans les macromolécules. Comme il a déjà été signalé, la contribution de ces fonctions à la cohésion moléculaire cesse d'être importante devant les interactions Van der Waals lorsqu'elles sont séparées par un nombre de groupes $-CH_2-$ supérieur à une quinzaine [9].

Ce polyamide peut être filé à sa température de fusion. L'acide amino-22 béhénique peut être aussi utilisé en copolycondensation avec d'autres ω-aminoacides pour donner des produits filables.

(1) *Z. Physiol. Chem.*, **192**, 1930, p. 257.

(2) *Z. Physiol. Chem.*, **190**, 1930, p. 120-140.

(3) *Chimie et industrie*, 68, 1952, p. 1; brevet français n° **877 162** du 27 mai 1941 et premier additif du 27 janvier 1942; brevet français n° **1 054 462** du 12 avril 1952.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 792.

(5) *Anales Soc. Española Fis. Quim.*, **49**, 1953, p. 145; *Anales Soc. Española Fis. Quim.*, **47** B, 1951, p. 61-66.

(6) *Paper and Timber* (Finlandais), 1950, p. 293.

(7) *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1413.

(8) U. S. P. n° **2 312 967**, du 2 mars 1943, E. I. du Pont de Nemours et Cie.

(9) G. Champetier, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 853; A. Cannepin, G. Champetier et A. Parisot, *J. Polym. Sc.*, 8, 1952, p. 35.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermogravimétrique des sulfates simples et doubles de nickel et de potassium, rubidium et césium.* Note (*) de Mmes **Nathalie Demassieux** et **Colette Malard**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de 20 à 1000° de l'évolution des sulfates doubles de nickel et de potassium, rubidium et césium hexahydratés aboutit à la formation des sulfates doubles anhydres.

Comme nous l'avions annoncé dans une Note précédente (1), nous étudions les modifications subies par les sulfates doubles de nickel et de potassium, rubidium et césium pour des températures allant de 20 à 1000°.

Nous utilisons une thermobalance : système Chévenard-Joummier. Les prises d'essai sont de 0,5 g et la vitesse de chauffe de 150°/h.

Les trois sulfates doubles de nickel et de potassium, rubidium et césium hexahydratés (2) ont un comportement analogue. Quatre molécules d'eau partent rapidement de 100-110° à 180° environ (*fig.* 1). Pour les deux dernières molécules d'eau, la courbe de déshydratation accuse un ralentissement notable entre 180 et 300° approximativement, sans qu'on puisse observer de palier nettement marqué. Ce genre de décomposition a déjà été signalé dans un travail précédent avec confirmation des résultats par les diagrammes de rayons X (3). Aux environs de 300° on peut considérer que les sels anhydres sont formés. A partir de cette température jusqu'aux environs de 900° aucune perte de poids n'est enregistrée. Par la suite, bien que le résidu reste le sel anhydre, il se produit une perte de poids plus ou moins grande, due à une volatilisation ou à des projections. Cette étude est entièrement nouvelle pour les sulfates doubles de nickel et de rubidium et césium, et au-delà de 350° pour celui de nickel et de potassium.

Pour comparer les courbes des sulfates doubles avec celles de leurs composants, nous avons reproduit sur le même graphique (*fig.* 1) les

courbes des sulfates alcalins (1) et celle relative au sulfate de nickel heptahydraté. Le sulfate de nickel à 7 mol d'eau se transforme successivement

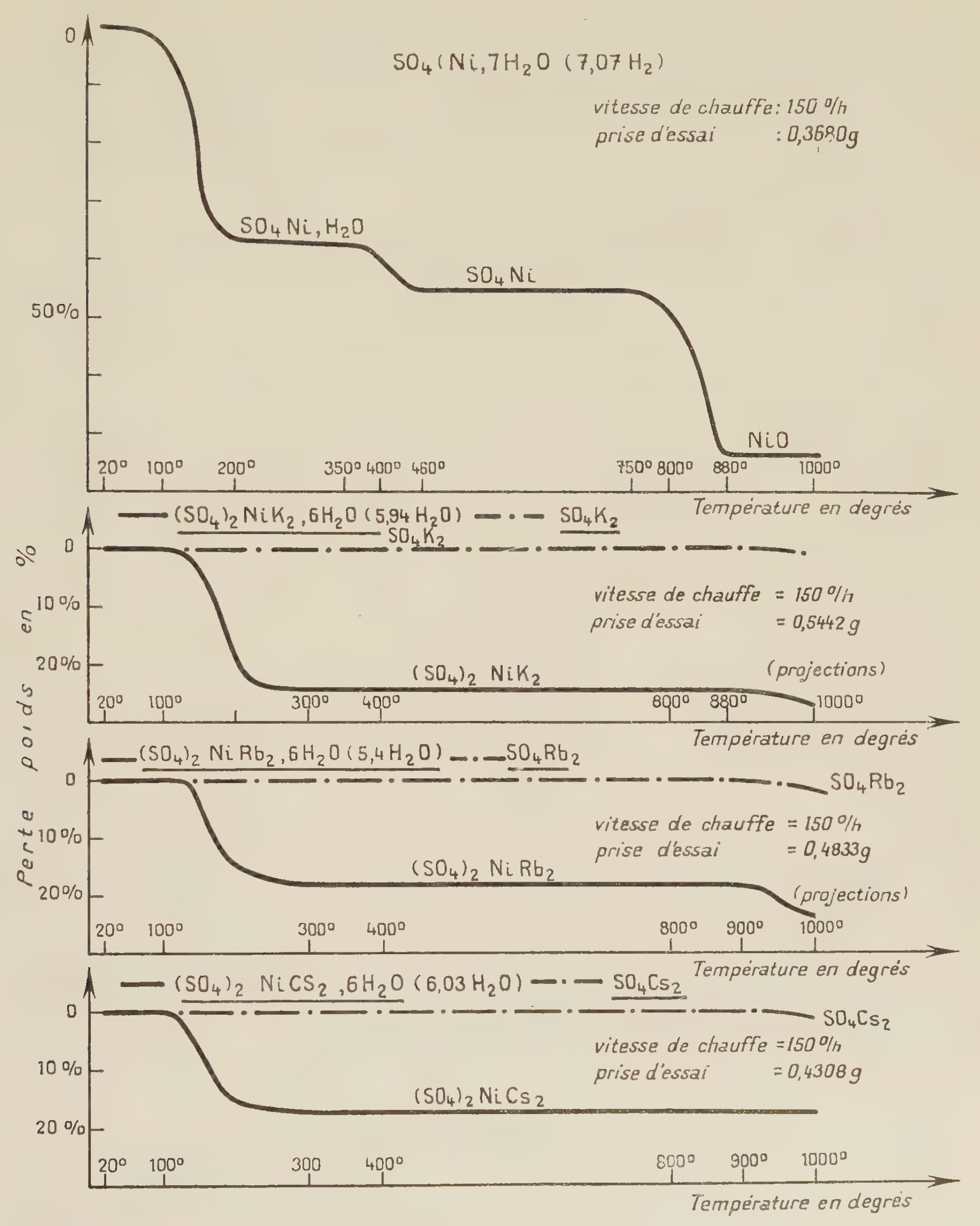


Fig. 1. — Diagrammes thermogravimétriques : perte de poids en % en fonction de la température en degrés.

en sulfate monohydraté de 200 à 350°, en sulfate anhydre de 460 à 750°, puis en oxyde NiO à partir de 880° environ. Cette étude du sulfate de

nickel à 7 mol d'eau est confirmée par les résultats de différents auteurs [3], [4], [5].

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) N. Demassieux et C. Malard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1429.

(2) Par suite d'une déshydratation à la température ordinaire le, sel de rubidium employé n'a que 5,4 mol d'eau.

(3) N. Demassieux et B. Fedoroff, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 457; 206, 1938, p. 1649; 208, 1939, p. 1223 et 1581; *Ann. Chim.*, 11, 1941, p. 215; B. Fedoroff (*Thèse*), *Ann. Chim.*, 11, 1941, p. 154.

(4) Hammel, *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 247-358.

(5) Marchal, *J. Chim. Phys.*, 22, 1925, p. 325-558.

(*Laboratoire de Chimie C*, 1, *rue Victor-Cousin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle relation moléculaire. Influence des électrolytes forts à ions monovalents sur la température maxima de démixtion du système eau-phénol.* Note de MM. **Paul Hagenmuller** et **André Lecerf**, présentée par M. Paul Pascal.

Le système eau-phénol présente un phénomène de miscibilité limitée qui disparaît par élévation de température.

Schreinemakers [1] et Timmermans [2] ont montré que l'addition d'un troisième constituant, de nature électrolytique, à un mélange donné d'eau et de phénol entraînait une élévation notable de la température d'homogénéisation. Mais le choix des conditions expérimentales n'a pas permis à ces auteurs de dégager une loi quantitative.

Nous avons étudié l'évolution de la température maxima de démixtion par addition de quantités croissantes d'électrolyte à un poids donné d'eau et de phénol.

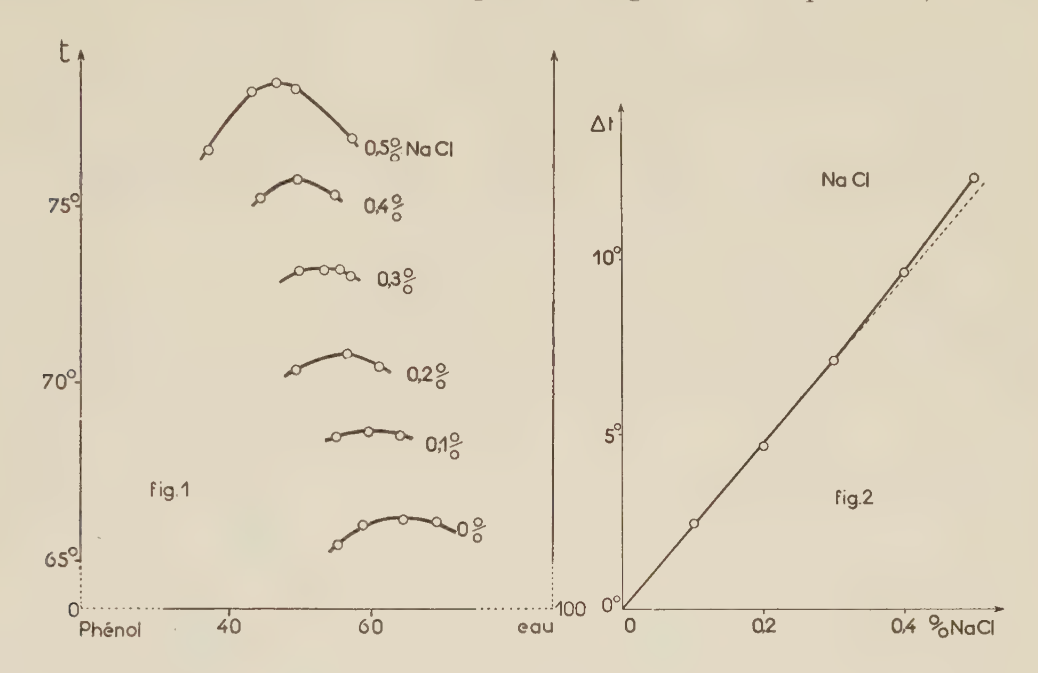
Dans le système ternaire chaque maximum définit également la concentration électrolytique la plus faible à laquelle la démixtion est susceptible d'apparaître à température correspondante.

La température maxima de démixtion, identique en l'absence d'électrolyte à la température critique, en devient distincte pour un système ternaire : la composition des deux phases liquides diffère.

Les mesures ont été effectuées dans un flacon rodé étanche soumis à une agitation magnétique et immergé dans un thermostat au 1/20e. Les valeurs ainsi obtenues par chauffage et par refroidissement sont identiques pour un même mélange; le phénomène de sursaturation antérieurement signalé n'est pas apparu.

Pour le binaire eau-phénol le maximum de démixtion correspond à 65 % d'eau et à une température de 66°,15 ± 0°,1.

A titre d'exemple, nous indiquons figure 1 l'évolution des maxima pour des teneurs croissantes en chlorure de sodium; la figure 2 donne l'augmentation de la température maxima de démixtion en fonction de ces concentrations. L'influence du sel dissous est considérable : pour 0,5 % ClNa l'écart est de 12°,3, alors que l'abaissement cryoscopique résultant de la dissolution de 0,5 g dans 100 g H_2O n'est que de 0°,35.



L'étude effectuée avec une série d'électrolytes forts à ions monovalents aboutit aux conclusions suivantes :

1° Pour des solutions suffisamment diluées, l'accroissement Δt de la température maxima de démixtion est proportionnel à la teneur c en sel, évaluée en grammes pour 100 g de mélange eau-phénol.

2° L'écart relatif à une teneur donnée en électrolyte est inversement proportionnel au carré de la masse moléculaire M de l'électrolyte pour une série de sels de même anion :

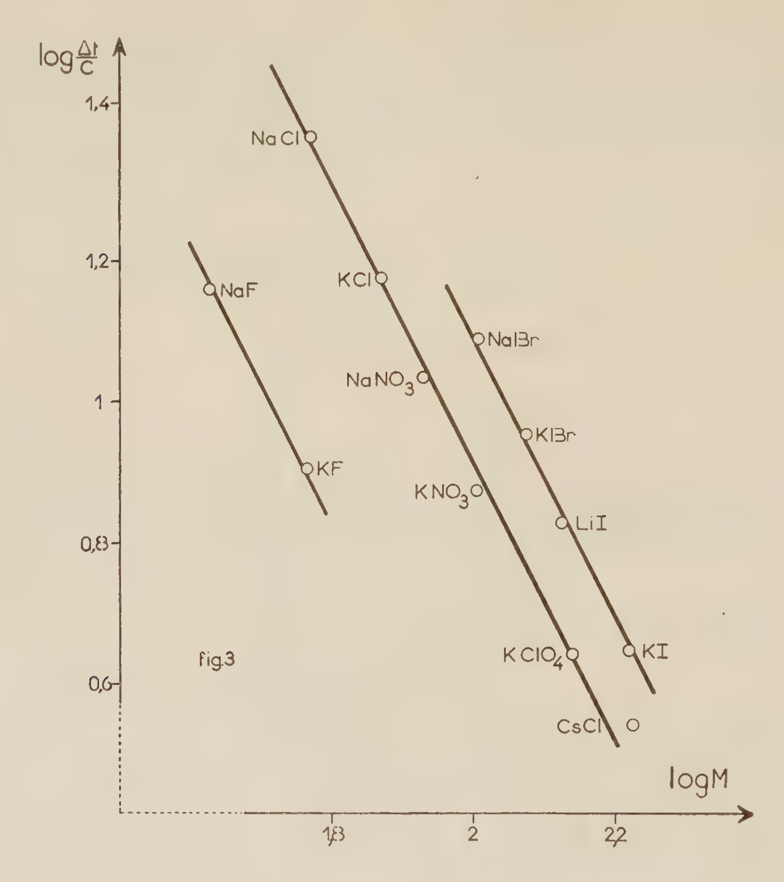
$$\frac{\Delta t}{c} = \frac{K}{M^2}.$$

La valeur de la constante K est pratiquement identique pour les nitrates, chlorures et perchlorates (K = 83 200). Pour les bromures et les iodures, K = 124 500; pour les fluorures, K = 26 900.

Dans une représentation logarithmique (*fig.* 3), à chaque groupe de sels correspond une droite de pente négative et égale à 2.

L'importance des écarts mesurés, la simplicité de la technique de mesure

donnent ainsi une méthode de choix pour la détermination des masses moléculaires des électrolytes forts à ions monovalents ou l'évaluation de



leur degré de pureté. Une extension de ces résultats à de nouveaux types d'électrolytes et d'autres couples à miscibilité limitée est prévue.

([1]) *Z. Phys. Chem.*, 29, 1899, p. 597.
([2]) *Ibid.*, 58, 1907, p. 129.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide styrylpyruvique. Étude de sa réactivité avec les aldéhydes cycliques.* Note (*) de MM. **Georges Habib Labib** et **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide styrylpyruvique se condense avec les aldéhydes cycliques en milieu acéto-chlorhydrique à chaud en donnant des β-styryl γ-aryl α-cétobutyrolactones dont on a étudié les propriétés.

L'acide styrylpyruvique $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO-CO_2H$ a été obtenu

par M. Fétizon, H. Fritel et P. Baranger [1]. Nous avons utilisé le mode de préparation de ces auteurs à partir de la cinnamylidène-rhodanine

$$C_6H_5-CH=CH-CH=C\underset{S-C(=S)-NH}{\text{———}}CO$$

et obtenu dans de bonnes conditions cet acide α-cétonique F 189° (Fétizon, Fritel et Baranger F 189-193°).

Nous avons essayé de préparer ce composé par hydrolyse et décarboxylation de l'ester styryloxalacétique

$$C_6H_5-CH=CH.CH(CO_2C_2H_5).CO-CO_2C_2H_5$$

en nous inspirant pour l'obtention de cet ester du procédé de K. von Auwers et H. Möller [2]; nous n'avons pu isoler dans les conditions opératoires réalisées que de petites quantités d'acide styrylpyruvique par suite de la facile résinification de l'ester styryloxalacétique.

Nous avons préparé l'ester méthylique F 120°,5 et l'ester éthylique F 104°,5 de l'acide α-cétonique; ces deux esters instables se décomposent au bout de quelque temps avec formation d'aldéhyde cinnamique.

1. L'hydrogénation de l'acide styrylpyruvique par le nickel de Raney en milieu aqueux sodique ou bicarbonaté nous a donné l'acide δ-phényl α-hydroxyvalérianique $C_6H_5-(CH_2)_3-CHOH-CO_2H$ (aiguilles F 81°,5); nous n'avons pu saisir la formation du terme intermédiaire résultant de l'hydrogénation préalable de la liaison $-CH=CH-$, c'est-à-dire de l'acide phéno-éthylpyruvique $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CO_2H$; l'hydrogénation s'effectue simultanément au niveau de la liaison éthylénique et du carbonyle. Nous n'avons pu réaliser l'hydrogénation en milieu alcoolique.

2. Nous avons examiné le comportement de l'acide α-cétonique éthylénique vis-à-vis d'aldéhydes cycliques : benzoïque, anisique, *p*-toluique. Nous avons constaté que l'acide styrylpyruvique se condensait en milieu acétochlorhydrique à chaud avec les aldéhydes aromatiques indiqués; on obtient avec des rendements de 46 à 52 % les β-styryl γ-aryl α-cétobutyrolactones

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH=CH-\overset{(\beta)}{CH}-\overset{(\alpha)}{CO} \\ \quad\quad\quad\quad Ar-\underset{(\gamma)}{CH}-O-CO \end{array} \qquad Ar\begin{cases} C_6H_5 & F\ 194°, \\ C_6H_4(OCH_3)_{(4)} & F\ 155°, \\ C_6H_4(CH_3)_{(4)} & F\ 195°. \end{cases}$$

Mode opératoire. — On chauffe en milieu acétique en présence d'acide chlorhydrique à 10 % quantités équimoléculaires d'acide styrylpyruvique et d'aldéhyde à 100° pendant 7 h, après élimination du solvant sous vide le résidu est repris par l'éther, la couche éthérée est

épuisée par une solution de bicarbonate de potassium; l'acidification de la liqueur séparée provoque la précipitation d'une petite quantité d'acide α-cétonique; la solution éthérée résiduelle est agitée avec de la soude à 3 %, le liquide aqueux donne par acidification par l'acide chlorhydrique dilué la cétolactone qui est purifiée par cristallisation dans l'alcool dilué.

Ces cétolactones énolisables sont parfaitement titrables (monoacides) en présence de phénolphtaléine et donnent en solution alcoolique assez concentrée une coloration brune persistante avec Cl_3Fe. Elles sont décomposées rapidement à chaud en milieu alcalin en donnant l'aldéhyde aromatique et l'acide α-cétonique.

L'hydrogénation par le nickel de Raney de la β-styryl γ-phényl α-cétobutyrolactone et de la β-styryl γ-(*p*-méthylphényl) α-cétobutyrolactone conduit respectivement à la β-phénoéthyl γ-phényl α-cétobutyrolactone et à la β-phénoéthyl γ-(*p*-méthylphényl) α-cétobutyrolactone

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{|}{\overset{(\beta)}{CH}}{-\!\!-\!\!-}\underset{|}{\overset{(\alpha)}{CO}} \\ \quad Ar{-}\underset{(\gamma)}{CH}{-}O{-}CO \end{array} \qquad Ar \left\{ \begin{array}{ll} C_6H_5 & F\ 137^\circ, \\ C_6H_4(\underset{(4)}{CH_3}) & F\ 130^\circ \end{array} \right.$$

Ces dernières α-cétolactones saturées ont déjà été préparées par l'un de nous ([3]) par condensation de l'ester phénoéthyloxalacétique avec les aldéhydes benzoïque et *p*-toluique.

Nous n'avons pu isoler à l'état pur la β-phénoéthyl γ-(*p*-méthoxyphényl) α-cétobutyrolactone provenant de l'hydrogénation de l'α-cétolactone non saturée correspondante.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1722.

([2]) *J. Prakt. Chem.*, (2), 109, 1925, p. 137.

([3]) G. H. Labib, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2396.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention du diméthyl-2.2 [hydroxy-1' éthyl]-3 (hydroxy-2' éthyl)-1 cyclobutane.* Note de Mme **Marcelle Harispe** et Mlle **Aline Bargeboer**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrure de lithium aluminium présente un grand intérêt dans l'hydrogénation de molécules fragiles et possède l'avantage, sur le nickel de Raney, de pouvoir transformer aisément les fonctions carboxylées en fonctions hydroxylées.

Par hydrogénation de l'acide pinonique (I) ou de ses esters au moyen de ce

réactif, nous avons pu atteindre le glycol correspondant ou *diméthyl*-2.2 (*hydroxy*-2′ *éthyl*)-1 [*hydroxy*-1′ *éthyl*]-3 *cyclobutane* (III), dérivé non encore décrit, à notre connaissance. L'acide pinolique (II), terme intermédiaire de cette hydrogénation, a pu aussi être identifié

CH_3 CH_3 / C / CH_3—CO—HC<>CH—CH_2—CO_2H / CH_2 (I) → CH_3 CH_3 / C / CH_3—CHOH—CH<>CH CH_2CO_2H / CH_2 (II)

→ CH_3 CH_3 / C / CH_3—CHOH—CH<>CH—CH_2—CH_2OH / CH_2 (III)

La technique de l'hydrogénation de l'acide et de ses esters est la même ; nous indiquons ici celle de l'ester éthylique qui nous a donné d'excellents rendements.

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, nous avons introduit 300 ml d'éther anhydre et 6 g (0,15 M) d'hydrure de lithium aluminium (excès sur la théorie qui est de 2,8 g), puis peu à peu, par l'intermédiaire de l'ampoule à brome, 10,6 g (0,05 M) de *d-pinonate d'éthyle* fraîchement distillé $[\alpha]_D + 45°5$ (liquide pur); la réaction est énergique; on la termine en chauffant au bain-marie le ballon, pendant 2 h. Après destruction par l'eau, avec précautions, de l'excès d'hydrure, et dissolution de l'alumine par l'acide sulfurique au quart (jusqu'à pH 2), on sépare par décantation la solution éthérée et épuise à l'éther la solution aqueuse après l'avoir saturée de chlorure de sodium. Les solutions éthérées réunies sont alors lavées avec une solution saturée de carbonate de sodium. Par distillation du solvant la solution éthérée neutre laisse 8 g de glycol. Rdt 92 %.

Après distillation, le diméthyl-2.2 (hydroxy-2′ éthyl)-1 (hydroxy-1′ éthyl)-3 cyclobutane, est un liquide excessivement visqueux, qui se solidifie lentement en un vernis incolore $\acute{E}_3$ 128-129° ; $\acute{E}_{10}$ 153-154°, $\acute{E}_{20}$ 170-171° ; n_D^{18} 1,475 ; ρ_D — 21°.

Analyse : $C_{10}H_{20}O_2$, trouvé %, C 68,81 ; H 11,74 ; calculé %, C 69,38 ; H 11,70.

Le diester acétique, obtenu par acétylation pyridinée, est un liquide odorant $\acute{E}_{16}$ 145° ; n_D^{23} 1,445. Analyse : $C_{14}H_{24}O_4$, trouvé %, C 65,60 ; H 9,72 ; calculé %, C 65,72 ; H 9,40.

Dans une de nos expériences sur l'hydrogénation de l'*acide libre* dans laquelle l'agitation était peut-être moins efficace, les rendements en glycol ont été moins élevés, conséquence de l'insolubilisation partielle du composé intermédiaire formé [1]. Nous avons recherché alors, les produits acides dans la solution carbonatée provenant du lavage des solutions éthérées. Nous avons retrouvé ainsi 60 % d'acide pinolique caractérisé par son point de fusion F 114° non déprimé par mélange avec témoin. L'acide pinolique est donc, comme on pouvait le prévoir, le terme intermédiaire de l'hydrogénation.

Nous avons également soumis l'hydroxy-3 pinanone-2 à l'action hydrogénante de l'hydrure de lithium aluminium et obtenu, avec des rendements quantitatifs le déhydroxy-2.3 pinane, aiguilles ($CHCl_3$) F 170°,5, déjà décrit (2).

(1) M. S. Newman et N. C. Deno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 644.

(2) M. Delépine et M. Grandperrin, *C. R.* 65e *Congrès des Sociétés Savantes*, Besançon, 1932, p. 101.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'oxyde de mésityle et du trioxyméthylène à l'aide d'échangeurs d'ions.* Note de M. **Joseph Wiemann** et Mme **Sa-Le Thi Thuan**, (1) présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation mixte indiquée donne plus facilement mais d'une façon analogue à l'oxyde de mésityle (2), (3) une aldolisation sur le groupement acétyle de l'oxyde de mésityle.

Nous avons montré antérieurement que l'oxyde de mésityle se condensait en présence d'échangeurs d'anion vers 95° sur le groupement acétyle de l'oxyde de mésityle en fournissant la triméthyl-3.3.5 isopropylidène-4 cyclohexène-2 one-1 (2), (3), l'étude de la condensation mixte d'oxyde de mésityle-trioxyméthylène faite dans les mêmes conditions nous donne d'une façon analogue, mais plus facilement, l'aldolisation sur le même groupement; on obtient, en effet, surtout les deux produits

$$\underset{(I)}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2OH} \quad \text{et} \quad \underset{(II)}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH{=}(CH_2OH)_2}$$

La structure du produit (I) a été établie par hydrogénation catalytique par le nickel de Raney; le produit saturé obtenu $C_7H_{14}O$; $É_{13}$ 100-102°; n_D^{21} 1,4424; d_4^{21} 0,967 (R.M 36,85 pour 36,91 calculé) donne dans son spectre infrarouge pour la région des doubles liaisons uniquement une raie vers 1715 cm^{-1}; traité par la potasse aqueuse à 10 % à reflux pendant 1 h 30 mn, on obtient après neutralisation par l'anhydride carbonique, extraction à l'éther et distillation, à partir de 5,5 g du produit saturé, 3,9 g d'un composé É 117°; $n_D^{22,5}$ 1,4258; $d_D^{22,5}$ 0,804; mais le spectre infrarouge montre la présence d'une cétone saturée (bande à 1720 cm^{-1}) et d'une cétone α-éthylénique (bande à 1680 et 1630 cm^{-1}); la dinitro-2.4 phénylhydrazone de ce mélange se fait avec un rendement de 70 %; après chromatographie sur alumine de 0,5 g du mélange des phénylhydrazones, on isole deux dérivés, l'un F 95-96° (100 mg) correspond à la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la méthyl-4 pentanone-2, $C_{13}H_{16}N_4O_4$ (N 19,75 pour 19,61 calculé), qui fond à 95° (4); l'autre phénylhydrazone F 115-116° (360 mg) est en quantité bien plus abondante. Aussi la semicarbazone faite sur le même mélange permet d'isoler facilement un composé F 171-172°; $C_8H_{15}ON_3$

(C 56,82; H 9,23; N 24,80 pour 56,78; 8,94 et 24,83 calculé); c'est la semicarbazone de la cétone éthylénique $(CH_3)_2CH—CH_2—CO—CH=CH_2$.

Le cétone-diol (II) isolé d'abord d'une façon approchée par distillation, cristallise en grande partie et fond alors à 66-67°. Il a bien la composition $C_8H_{14}O_3$ (C 60,60; H 9,03 pour 60,74 et 8,92 calculé); l'hydrogénation de 10,4 g en présence du nickel de Raney donne : $É_{15}$ 148-150° (1,5 g); $É_{15}$ 103-105° (5 g); n_D^{21} 1,4424; d_4^{21} 0,967; il se condense de l'ordre de 1 g de polyoxyméthylène dans un piège refroidi par la carboglace; ce dernier est caractérisé par son dérivé cristallisé donné par le dimédon [F 191°, on donne 191° ([5])]. La fraction $É_{15}$ 103-105° présente les mêmes constantes et donne le même spectre infrarouge que le composé (I).

La dégradation facile des dérivés saturés correspondant aux composés (I) et (II) montre que dans ces derniers, les groupements carbonyle et hydroxyle sont en position 1,3; ceci justifie les formules proposées.

Les rendements en ces deux produits (I) et (II) sont assez bons, ainsi 250 g d'oxyde de mésityle, 200 g de trioxyméthylène, 150 g d'allassion chauffés pendant 26 h à 95° donnent après lavage au benzène, deux phases. La fraction benzénique donne par distillation : 160 g d'oxyde de mésityle n'ayant pas réagi, 230 g de résidu; celui-ci distillé donne, entre autres, les fractions : $É_{15}$ 30-90° (14,6 g); $É_{15}$ 40-100° (8 g); $É_{15}$ 120-143° (16 g); $É_{15}$ 143-154° (9,8 g); $É_3$ 131-140° (26 g); résidu 25 g. Les pertes proviennent de la vaporisation de l'excès de trioxyméthylène.

Après plusieurs redistillations avec une colonne correspondant à cinq plateaux théoriques, on isole les deux fractions : $É_{14}$ 92-94° (24 g) et $É_{15}$ 135-140° (24 g).

Le détail des opérations sera décrit dans un autre recueil.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Françoise Landerer.

([2]) J. Wiemann et Mme Sa-Le Thi Thuan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 697.

([3]) J. Wiemann, Mme Sa-Le Thi Thuan et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 908.

([4]) Shriner et Fuson, *The systematic Identification of organic compounds*, p. 262.

([5]) D. Spencer et T. Henshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, 1943.

(*École Normale*, 24, *rue Lhomond*, *Paris*, 5e.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude radiocristallographique de l'influence de l'eau sur la structure de divers amidons.* Note (*) de M. **Charles Legrand** et Mme **Olga Yovanovitch**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Les amidons étudiés au moyen d'une technique radiocristallographique précise se classent comme suit : Groupe A : maïs, manioc, riz, blé; Groupe B : pomme de terre, arrow-root. Les modifications des diagrammes, consécutives à la déshydratation, mettent en évidence le rôle de l'eau, générateur d'ordre dans les zones organisées de l'amidon.

Il est bien connu ([1]), ([2]), que les amidons en présence d'eau fournissent des diagrammes de diffraction de rayons X qui révèlent une assez bonne organisation cristalline. A l'état sec, ils ne possèdent plus qu'un diagramme diffus. Cette transformation montre bien le rôle de l'eau, facteur d'ordre.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'évolution des diagrammes de rayons X lorsque la quantité d'eau absorbée par l'amidon varie. Des amidons de différentes origines ont été examinés : maïs, pomme de terre, manioc, arrow-root, riz, blé.

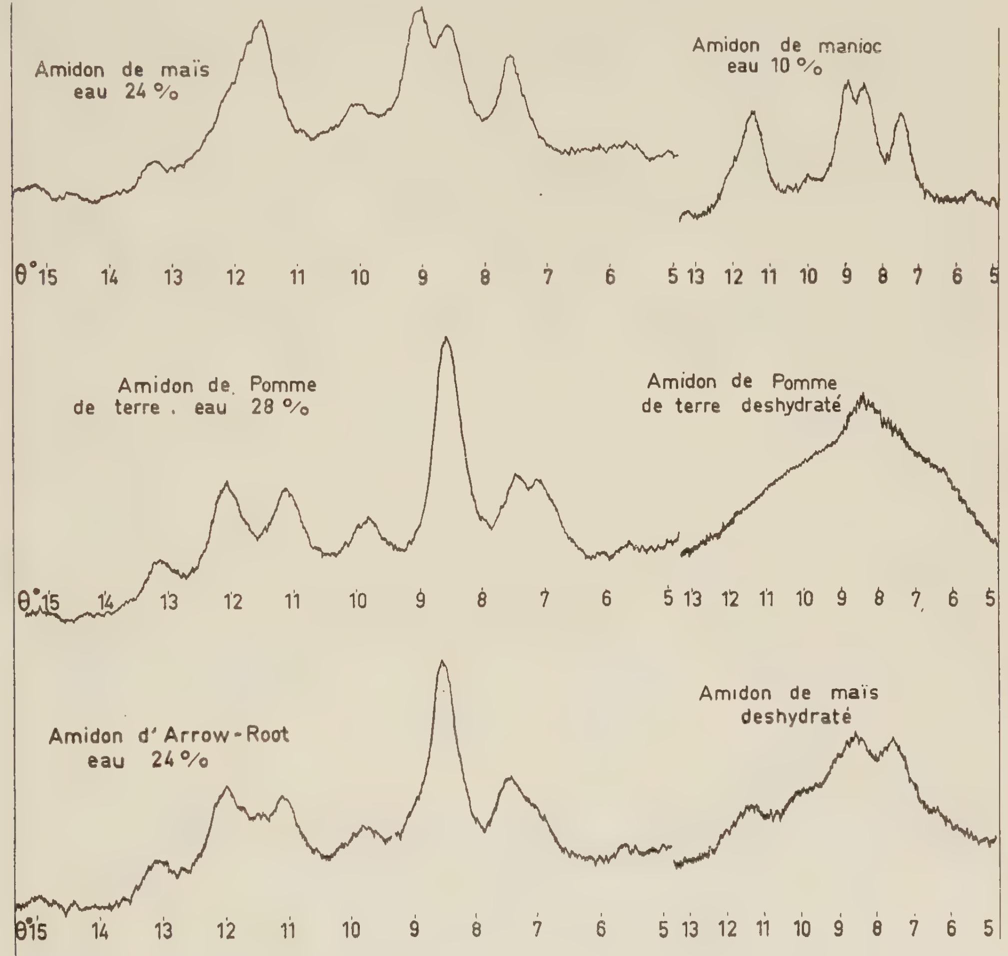
A la technique photographique qui exige, dans le cas des amidons, des temps de pose de plusieurs heures, nous avons substitué celle, plus précise et plus rapide, de l'enregistrement du diagramme par compteur Geiger-Müller avec le montage goniométrique de Bragg-Brentano; la durée d'un enregistrement n'excède pas 40 mn; de plus, on opère avec une plus grande quantité de matière maintenue dans un état mieux défini.

Les divers amidons gardés au contact de l'atmosphère contenaient environ 10 % d'eau en poids, soit une molécule H_2O par motif $C_6H_{10}O_5$. L'hydratation des échantillons était obtenue par leur séjour en atmosphère-vapeur d'eau saturante pendant des temps convenables (jusqu'à six semaines), la quantité d'eau absorbée étant déterminée par pesée; un dispositif simple abritait l'échantillon contre toute perte d'eau pendant l'enregistrement du diagramme. La déshydratation des amidons, commencée à l'étuve à 115° était poursuivie après installation de l'échantillon sur la plate-forme du goniomètre, soit par l'action d'un rayonnement infrarouge, soit par le chauffage du porte-échantillon au moyen d'un dispositif construit au Laboratoire ([3]), un balayage par un courant d'azote chaud protégeant la surface de l'échantillon; la température était maintenue à 120° C $\pm$ 3° C.

Les amidons très humides (25 à 30 % d'eau en poids) fournissent les diagrammes de diffraction les plus riches en raies; ils permettent des mesures assez précises dont les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Amidons de :											
Maïs											
Dist. rét. (Å)....	7,90		5,86	5,18	4,92		4,43		3,85	3,30	2,94
Intensité........	t fb		fo	fo	fo		m		fo	fb	t fb
Manioc											
Dist. rét. (Å)....	7,89		5,88	5,21	4,95		4,43		3,88	3,36	
Intensité........	t fb		fo	fo	fo		fb		fo	fb	
Pomme de terre											
Dist. rét. (Å)....	7,89	6,23–	5,98	5,18		4,52		4,00	3,69	3,38	2,97
Intensité........	fo	fo	fo	t fo		m		fo	fo	m	t fb
Arrow-root											
Dist. rét. (Å)....	7,89		5,94	5,15		4,52		4,00	3,70	3,41	2,97
Intensité........	t fb		fo	t fo		m		fo	fo	m	t fb

On constate que les diagrammes des amidons de maïs et de manioc sont identiques. Le diagramme de l'amidon d'arrow-root ne présente avec celui de l'amidon de pomme de terre qu'une seule différence : l'absence apparente de la raie correspondant à la distance réticulaire $d = 6,23$ Å; en fait cette raie existe mais elle est dissimulée par la raie voisine, un peu plus intense correspondant à $d = 5,94$ Å; par suite d'un désordre plus accentué, cette dernière est plus élargie pour l'amidon d'arrow-root que pour l'amidon de pomme de terre.



Au cours de la déshydratation d'échantillons très humides (25 à 30 % d'eau), les diagrammes des amidons de maïs et de manioc restent inchangés jusqu'aux très faibles teneurs en eau; la déshydratation des amidons de pomme de terre et d'arrow-root entraîne au contraire l'élargissement progressif de certaines raies; ainsi, lorsque l'amidon de pomme de terre contient moins de 21 % d'eau, les raies $d = 6,23$ Å et $d = 5,98$ Å se confondent pour donner un palier; l'amidon d'arrow-root montre la même évolution du groupe de raies $d = 4,00$ Å et $d = 3,70$ Å.

La déshydratation maximum accuse encore la différence de comportement des deux groupes : les amidons de pomme de terre et d'arrow-root ne montrent plus qu'un halo d'où émerge le sommet de la raie $d = 5{,}18$ Å qui correspond à la période le long des chaînes d'amidon. Le diagramme de l'amidon de maïs varie de façon moins accentuée : trois raies restent distinctes correspondant à $d = 5{,}86$ Å, $d = 5{,}18$ Å et $d = 3{,}85$ Å; cette dernière est très affaiblie; une dessiccation de plusieurs heures ne change pas l'aspect du diagramme.

L'ensemble de ces observations permet de classer les amidons étudiés de la façon suivante :

Groupe A : amidons de maïs, manioc, riz, blé.

Groupe B : amidons de pomme de terre, d'arrow-root. J. R. Katz (1) a défini un groupe C comportant, entre autres amidons, ceux du manioc et de l'arrow-root. Or, nous avons observé pour le manioc un spectre typique A; quant à l'arrow-root, il perd en s'hydratant, le caractère essentiel du groupe C : l'absence des raies $d = 4{,}00$ Å et $d = 3{,}70$ Å; l'amidon d'arrow-root appartiendrait donc au groupe B.

D'autre part, l'absorption d'eau modifie les intensités de certaines raies, mais laisse leur position inchangée.

L'évolution du diagramme pendant la déshydratation est caractéristique du groupe auquel appartient l'amidon. D'autre part, elle montre que l'eau améliore l'ordre dans les régions déjà les mieux ordonnées et l'a crée probablement dans les régions les plus voisines. Enfin, elle prouve que l'eau pénètre les amidons de façon anisotope ce qui est conforme à la nature et à la répartition des liaisons le long des chaînes. Toutefois, une interprétation détaillée de l'action de l'eau sur les zones les mieux organisées exigerait une connaissance précise de la structure cristalline de l'amidon, connaissance qui fait encore défaut.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

(1) J. R. Katz, *Z. Phys. Chem.*, A, **150**, 1930, p. 37.

(2) St. V. Náray-Szabo, *Liebigs Ann.*, **465**, 1928, p. 299; *Z. Phys. Chem.*, A, **151**, 1930, p. 420.

(3) C. Legrand et H. Gervais, à paraître (*Bull. Soc. Minéralogie*).

HYDROLOGIE. — *Sur la composition des eaux et des gaz spontanés de quelques sources thermominérales de Haïti.* Note de Mme Lucienne Blanquet et M. André Morette, présentée par M. René Fabre.

Étude des eaux de quatre sources thermominérales de la République de Haïti. Trois sont chlorurobicarbonatées. La quatrième est chloruro-sulfurée bicarbonatée sodique fortement sulfhydrique; son origine doit être imputée, d'après la composition des gaz d'accompagnement, à la réduction fermentaire et à la dilution par l'eau météorique d'eau de mer d'infiltration.

Le sol montagneux et souvent volcanique de Haïti recèle un certain nombre de sources thermominérales. Parmi celles-ci, à la suite d'une mission de l'une de nous, ont été étudiées les eaux de Boynes (terrains tertiaires), de Jérémie (basalte), de Los Pozos (terrain crétacé à andésites et diorites) qui émergent à l'intérieur du pays et des Sources Puantes situées au bord de la mer.

I. Les eaux de Boynes et celles de Jérémie ne diffèrent sensiblement que par l'assez forte teneur de ces dernières en silice; elles entrent dans la catégorie des eaux chloruro-bicarbonatées faibles.

La minéralisation de Los Pozos est plus forte; il s'agit d'une eau chloruro-bicarbonatée sodico-calcique, légèrement sulfurée, très légèrement radioactive.

	Boynes (eau 49°, air 30°) 23 février 1957.	Jérémie (eau 42°, air 30°) 27 février 1957.	Los Pozos (eau 42°, air 31°) 4 mars 1957.
pH	7	7,8	7
Alcalinité (ml sol N/10/l)	45,5	13	55
Sodium (mg/l)	53	130	207
Potassium »	6	2	6
Calcium »	54	25	128
Magnésium »	24	1	41
Fer »	0	0,1	0
Arsenic »	0,0005	0	0
Chlorure »	41	121	433
Sulfate »	69	111	35
Carbonate (HCO_3^-) (mg/l)	279	80	335
SiO_2 (mg/l)	32	68	17
CO_2 libre (mg/l)	111	0	61
H_2S libre »	111	0	0
Soufre total des sulfures (en H_2S) (mg/l)	0	0	9
Résidu fixe à 180° (mg/l)	416	497	1 040
» sulfaté »	513	562	1 290
Résistivité (ϖ cm^{-1} cm^{-2})	1 768	1 548	693
Radioactivité (mμc/l)	0	0	1,4

2. La minéralisation de l'eau des Sources Puantes est très élevée; il n'y a pas d'oxygène. Il s'agit d'une eau chlorurosulfurée bicarbonatée sodique, fortement sulfhydrique, de très faible radioactivité. La teneur en soufre (110,8 mg S total) place cette eau à un rang intermédiaire entre celle de Challes-Grande Source (205 mg) [1] et celle d'Enghien-Source du Lac (73 mg) [2].

On peut connaître [3] les concentrations ioniques respectives à différentes concentrations globales d'une solution de sulfure ou de sulfhydrate de sodium purs; dans le cas d'une eau naturelle sulfurée et carbonatée, la prévision de la composition ionique quantitative est pratiquement impossible.

Sources Puantes
[eau 36°, air 32° (20 février 1957)].

I. Eau.

pH	7,25
Alcalinité (ml sol. N/10/l)	95
Sodium (mg/l)	3 800
Potassium (mg/l)	18
Calcium »	528
Magnésium »	259
Fer »	0
Arsenic »	0,005
Chlorure »	6 649
Sulfate »	810
Carbonate (HCO_3) (mg/l)	489
SiO_2 (mg/l)	38
CO_2 libre (mg/l)	95,4
H_2S libre »	92,8
Soufre combiné (en H_2S) (mg/l)	24,9
Résidu fixe à 180° (mg/l)	12 414
» sulfaté »	14 899
Résistivité (ω cm^{-1} cm^{-2})	55
Radioactivité (mμc/l)	1,8

Gaz dissous (par litre).

Volume total (0°, 760 mm)	119,5 ml
H_2S	61,2 ml 92,8 mg
CO_2	48,6 ml 95,4 mg
O_2	0
CH_4	0,51 ml 0,36 mg
N_2 et gaz avalents	9,2 ml

Gaz combinés (par litre).

Volume total (0°, 760 mm)	191,1 ml
H_2S	16,3 ml 24,9 mg
CO_2	174,8 ml 343,2 mg

II. Gaz spontanés.

H_2S (%)	3,67	CH_4 (%)	4,12
CO_2 »	14,75	Gaz réducteurs autres que H_2S (%)	0
CO »	0		
O_2 »	0	N_2 et gaz avalents (%)	77,46

L'expérience réalisée ici (extraction à la trompe à mercure des gaz de l'eau, d'abord soumise au vide à 40° C, puis acidulée à la température ordinaire par l'acide sulfurique à raison d'une demi-mole par litre) montre qu'à une température voisine de celle de l'émergence, on extrait en premier lieu une proportion plus élevée d'hydrogène sulfuré que celle extraite après acidification. La première quantité d'hydrogène sulfuré ainsi obtenue peut être désignée par hydrogène sulfuré libre; le reste représente le soufre sulfuré combiné qui, par commodité, est également exprimé en H_2S. On a ainsi :

$$\frac{H_2S \text{ lib.}}{H_2S \text{ comb.}} = 3,73.$$

La valeur élevée de ce rapport, en accord avec la valeur du pH de l'eau, est en conformité avec les conclusions de travaux antérieurs ([4]), ([5]).

Les résultats analytiques ci-dessus ont été comparés à ceux fournis par l'analyse de l'eau de mer prélevée sur la côte voisine; or les quantités respectives des constituants sont entre elles dans la proportion de 2,50 à 3; l'eau des Sources Puantes est donc de l'eau de mer diluée dans ce rapport; il existe

dans la première un déficit en anions sulfate qui est exactement compensé par la présence du soufre sulfuré.

D'autre part, on trouve dans les gaz d'accompagnement une proportion notable de méthane, indice d'une fermentation organique, à côté de la présence d'anhydride carbonique et d'hydrogène sulfuré et de l'absence d'oxygène; la recherche de l'oxyde de carbone a été négative en accord avec des observations antérieures de Nicloux (6) sur les sources françaises; le méthane a été signalé dans certaines eaux souterraines et il a été rencontré dans les gaz d'accompagnement des sources de Bagnères de Luchon par Moureu et Lepape (7).

Ainsi, on doit considérer que l'eau des Sources Puantes provient de la pénétration de l'eau de mer dans le sous-sol avec intervention d'une fermentation de matières organiques et réduction des sulfates (8) et, en outre, avec dilution par les eaux météoriques d'infiltration.

(1) Desgrez, Bierry et Lescoeur, *Ann. Inst. Hydrol. Climat.*, 2, 1924, p. 247.
(2) E. Hallé, *Contribution à l'étude des eaux sulfureuses d'Enghien* (*Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1900).
(3) Jellinek et Czerwinski, *Z. physik. Chem.*, 102, 1922, p. 443.
(4) Desgrez, Lescoeur et Mlle Manjean, *Ann. Inst Hydrol. Climat.*, 4, 1926, p. 237.
(5) Cazaux, Cannelas et Thomassin, *Ann. Inst. Hydrol. Climat.*, 25, 1954, p. 47.
(6) *Ann. Inst. Hydrol. Climat.*, 4, 1926, p. 1.
(7) *J. Chim. Phys.*, 11, 1913, p. 118.
(8) Hoppe-Seyler, *Z. physiol. Chem.*, 10, 1886, p. 401.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *La lumière du ciel nocturne en été à Tamanrasset.* Note de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Pierre Lejay.

Le comportement de la lumière du ciel nocturne est assez différent à Tamanrasset et en Haute-Provence. On a mis en évidence un phénomène particulier montré par la raie rouge dans la première de ces deux stations.

1. A l'occasion de l'Année Géophysique Internationale, un photomètre à huit couleurs identique à celui qui se trouve à l'Observatoire de Haute-Provence (1) a été installé à Tamanrasset ($L = 5°, 32' E$; $\varphi = 22°, 47' N$).

Les observations ont commencé le 29 mai 1957.

On a constaté que les radiations observées du ciel nocturne se répartissent dans les trois mêmes groupes qu'en Haute-Provence (2), d'après leurs propriétés de covariation. Ces groupes sont, rappelons-le :

A. Raie verte de [OI], régions situées à 5 260 dans le bleu et dans l'ultraviolet.

B. Raies D du sodium, bandes de OH.

C. Raies rouges de l'oxygène.

2. Nous donnons ci-dessous pour les radiations principales, les valeurs moyennes obtenues à Tamanrasset (TAM) pour chaque période d'observation (époque sans lune) et pour la comparaison les valeurs correspondantes résultant des observations en Haute-Provence (HP). Elles sont exprimées en millions de transitions par seconde dans une colonne verticale de 1 cm² de section de droite (pour les bandes de OH, il s'agit d'une valeur moyenne pour 100 Å de spectre dans la région $\lambda > 6\,700$ Å).

TABLEAU I.

	5577 [OI].		Na D.		6300 [OI].		OH.	
	TAM.	HP.	TAM.	HP.	TAM.	HP.	TAM.	HP.
1957. 29 mai-7 juin...........	320	595	170	250	80	125	100	170
» 17 juin-6 juillet.........	250	570	160	225	80	130	100	115
» 17 juillet-3 août	250	520	150	200	80	125	100	105
» 19 août-3 septembre	260	340	180	175	80	125	110	100

On voit que toutes ces radiations sont nettement plus faibles à Tamanrasset et qu'en outre elles varient beaucoup moins, de mois en mois, qu'en Haute-Provence.

3. Au cours d'une même nuit, la variation de l'intensité en fonction du temps suit une marche très différente dans les deux stations d'observation (pour les radiations 5 577, D et OH); elle paraît un peu plus régulière d'une nuit à l'autre à Tamanrasset.

4. La variation de 6 300 [OI] est très régulière en Haute-Provence ([3]). On retrouve trace de cette variation normale à Tamanrasset mais elle est très souvent complètement déformée par un phénomène qui consiste en ceci :

A un moment quelconque de la nuit, la raie rouge augmente dans un rapport qui peut atteindre 10. La durée du maximum ainsi produit est de l'ordre de 2 à 3 h. Par exemple, pendant une partie de la nuit du 24 au 25 juillet l'intensité, toujours dans la même échelle que précédemment, on a enregistré les valeurs suivantes :

TABLEAU II.

TU..........	21,30	22,00	22,30	23,00	23,30	0,00	0,30	1,00
I............	40	50	100	190	200	100	50	40

En Haute-Provence, un tel comportement aurait presque certainement signifié la présence d'un phénomène auroral, mais justement cette nuit là aucun phénomène auroral n'a été vu en Haute-Provence et en outre l'indice magnétique planétaire K_p était petit. La fréquence avec laquelle ce phénomène se reproduit (peut être une nuit sur trois) exclut d'ailleurs toute interprétation aurorale.

Il paraît établi que très souvent ce maximum de la raie rouge s'accompagne vers la même heure d'un renforcement de toutes les radiations.

Il semble possible qu'un phénomène analogue mais beaucoup plus faible soit observé parfois, et assez rarement, en Haute-Provence.

5. L'aurore assez intense de la nuit du 30 juin au 1er juillet qui a été observée en Haute-Provence a donné encore des effets visibles sur les enregistrements de Tamanrasset.

(1) A. Baillet, *Revue d'Optique*, 34, 1955, p. 361.
(2) D. Barbier, *The Airglow and the Auroræ*, Pergamon Press, Londres, 1956, p. 38.
(3) D. Barbier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1809.

AGRONOMIE. — *Types d'argile des sols, pluviosités et nutrition potassique de la Pomme de terre et du Blé*. Note de M. **Jean Franc de Ferrière**, Mme **Thérèse Camez** et M. **Georges Millot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Essais d'engrais potassiques de longue durée sur Pomme de terre et sur Blé dans dix champs dont les sols présentent des argiles à constitution minéralogique variée. Les rendements annuels sont étudiés en fonction de la plante cultivée, de la pluviosité, de la nature minéralogique des argiles et de l'importance des fumures potassiques.

Introduction. — Cette étude porte sur les cultures de Pomme de terre et de Blé effectuées durant un grand nombre d'années sur dix champs de démonstration d'engrais potassiques.

Les types minéralogiques des argiles des divers champs d'essais, déterminés au Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg, sont les suivants :

Champs d'essais.	Montmorillonite (%).	Mica (%).	Altérés ou interstratifiés.	Chlorite (%).	Kaolinite.	Quartz.
Ammerzoden	40	AF	–	f	f	f
La Malmare (Le Mans)	20	50	–	–	AF	m
Lieusaint	–	80	f	–	f	m
Ablis	–	60	f	AF	–	F
Beaucouzé	–	60	f	AF	f	F
Lion d'Angers	–	50	f	50	–	f
Saint-Jean-du-Cardonnay	–	AF	–	60	f	F
Le Petit Bèle (Nantes)	–	AF	f	60	–	F
La Harpe (Rennes)	–	AF	–	60	f	TF
Levet	–	m	–	–	m	TF

Proportions des argiles : TF, très forte; F, forte; AF, assez forte; m, moyenne; f, faible.

Chacun des champs comporte trois bandes longitudinales recevant annuellement des fumures potassiques différentes sous forme de chlorure de potassium : en K_0, pas d'engrais potassiques; en K_1, fumures potassiques moyennes; en K_2, fumures potassiques fortes. Une série de soles

transversales portent différentes cultures constituant un assolement normal comportant la Pomme de terre et le Blé. Ces champs ne reçoivent aucune fumure au fumier de ferme.

Les hauteurs d'eau tombées sous forme de pluie jouent un rôle important dans la fixation des rendements annuels; on a donc calculé (en millimètres) les hauteurs de pluie tombée, au cours des années d'essais, durant les cinq mois avril à août pour la Pomme de terre et durant les six mois novembre à avril pour le Blé.

Puis, a été établi, pour chaque champ et pour chaque plante, un graphique portant :

— en ordonnées : les récoltes annuelles obtenues dans les bandes K_0, K_1 et K_2;

— en abscisses : les pluviosités mensuelles cumulées, le millésime de chaque année d'essai figurant en face de la pluviosité correspondante.

De plus, sur chaque graphique une droite à 45° représente les pluviosités croissantes auxquelles il est possible de comparer les trois courbes correspondant aux récoltes K_0, K_1 et K_2 établies en fonction des pluviosités.

Rendements en pomme de terre. — 1. En présence *d'argile partiellement montmorillonitique* (Ammerzoden, La Malmare), les rendements annuels en pomme de terre en K_0, K_1 et K_2 en fonction des pluviosités avril-août se présentent graphiquement sous la forme de trois courbes en chapeau de gendarme, très largement superposées suivant la loi de l'augmentation des rendements moins que proportionnelle à l'augmentation des fumures. Des doses très élevées d'engrais potassiques, dépassant 300 kg/K_2O/ha, se sont montrées nécessaires pour obtenir les rendements en pomme de terre maxima.

2. *En sols à argile micacée dominante* (Lieusaint, Ablis, Beaucouzé, Lion d'Angers), les courbes des rendements en pomme de terre en K_0, K_1 et K_2 s'élèvent à peu près parallèlement et dans le sens des pluviosités croissantes, parfois interrompues en K_0 par un seuil dû à une alimentation potassique constituant un facteur limitant (Lieusaint). Les doses fortes d'engrais potassiques s'avèrent plus efficaces que les doses moyennes.

3. *En sols à argile chloritique dominante* (Saint-Jean-du-Cardonnay, Le Petit Bèle), les graphiques montrent qu'aux pluviosités croissantes correspondent : en K_0 une stagnation des rendements en pomme de terre; mais en K_1 et K_2 des augmentations rapides des rendements jusqu'à un plafond élevé correspondant à de fortes pluviosités, plafond sensiblement confondu pour K_1 et K_2, les fortes doses d'engrais potassiques ne s'avérant pas plus efficaces que les doses moyennes.

4. *En sols à pseudo-argile quartzeuse dominante*, plus ou moins mélangée de chlorite, de kaolinite et d'un peu de mica (La Harpe, Rennes, Levet), on observe les faits suivants :

A La Harpe, les rendements en pomme de terre en K_1 et K_2 sont si proches qu'on est rapidement amené à supprimer les parcelles avec dose forte d'engrais potassiques. Sur le graphique des rendements en tubercules en fonction des pluviosités, on voit que les pluviosités croissantes sont légèrement dépressives sur les rendements en K_0, en l'absence d'engrais potassiques, et sans action visible en K_1. L'apport de fumures organiques sous forme de tourteaux et la culture des engrais verts améliorent nettement l'action des engrais potassiques.

A Levet, action nulle des pluviosités croissantes sur les rendements en pomme de terre en K_0, action très limitée en K_1 et K_2. Il n'a pas été tenté d'essai d'amélioration de la situation par enrichissement du sol en humus.

Rendements en blé d'hiver. — En opposition avec ce qu'on a observé pour la Pomme de terre, les rendements en Blé ont tendance à diminuer avec la croissance des pluviosités de novembre à avril. Cette diminution des rendements en grain en fonction des pluviosités croissantes est peu marquée en sol montmorillonitique; elle est plus accentuée en sols micacés, pour devenir très importante en sols chloritiques, kaolinitiques et quartzeux. Cette chute des rendements en blé due aux fortes pluviosités peut être atténuée par des apports d'humus provenant de fumures humiques ou par la culture des engrais verts.

L'action des doses élevées d'engrais potassiques sur les rendements en blé dépasse celle des doses moyennes en sol montmorillonitique; cette supériorité s'atténue en sols micacés et ce sont au contraire les doses moyennes d'engrais potassiques qui s'avèrent les plus efficaces sur les rendements en blé en sols chloritiques, kaolinitiques et quartzeux. C'est en présence de ces dernières argiles, pauvres en ions K^+, que l'action des doses moyennes d'engrais potassiques est la plus énergique sur les rendements en blé. De plus, on a remarqué que les apports d'engrais humiques ou la culture des engrais verts sont indispensables sur ces sols pour permettre aux engrais potassiques de donner leur pleine efficacité sur les rendements en blé.

NUTRITION. — *Nouvelles recherches sur les effets nutritionnels de l'auréomycine chez le Rat blanc : disparité entre croissance pondérale et protéinogenèse.* Note (*) de MM. **Jean Abraham** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le bénéfice pondéral provoqué par l'ingestion d'auréomycine est nettement plus important que le gain de tissu protéique concomitant, apprécié soit par le bilan d'azote, soit par analyse directe des carcasses. L'effet de croissance de cet antibiotique n'est donc pas dû à une protéinogenèse accrue. Accessoirement, un essai de libre choix ne montre pas un attrait spécial pour le régime contenant de l'auréomycine.

Les expériences de C. Calet, A. Rerat et R. Jacquot [1], [2], [3], poursuivies sur le Rat blanc avaient montré que le bénéfice pondéral provoqué par l'auréomycine portait essentiellement sur le taux des lipides corporels sans qu'il y ait augmentation parallèle de la protéinogenèse. Cette conception se trouve étayée par les récents travaux de E. W. Hartsook [4] qui observe également une élévation du taux des graisses corporelles chez le Rat recevant cet antibiotique. Néanmoins, d'autres auteurs font état d'une amélioration de la digestibilité et de la rétention azotée après ingestion d'antibiotiques. Devant ces opinions divergentes, il nous a paru nécessaire de reprendre et d'élargir nos précédentes recherches en étudiant simultanément les répercussions de l'emploi alimentaire d'auréomycine sur la vitesse de croissance et la formation du tissu protéique, cette dernière étant appréciée à la fois par le bilan azoté et l'analyse des carcasses.

Conditions expérimentales. — Le régime de base demeure celui antérieurement adopté, à savoir : 80 % de farine blanche, 5 % de margarine, 3 % d'huile d'arachide, 2 % de mousse de cellulose, 4 % de mélange salin, 1 % de mélange vitaminique complet (avec excès de choline). Il s'agit donc d'une ration quantitativement (8 % de protides) et qualitativement (basse valeur biologique) déficiente en azote, mais complète et équilibrée par ailleurs. Le lot témoin comporte 12 rats pris au sevrage. Le lot expérimental de 24 animaux de même poids (36 g) reçoit le régime de base additionné de 100 mg d'auréomycine. L'essai se poursuit de la façon suivante : les variations de poids et les quantités de nourriture ingérée sont évaluées durant toute la durée de l'expérience (63 jours); les bilans d'azote sont faits extemporanément par période de 10 jours; le dosage de l'azote des carcasses est poursuivi sur des rats choisis comme témoins au départ et sur l'ensemble des animaux à la fin de l'essai.

Taux d'ingestion et libre choix. — Sans être strictement identique, le taux d'ingestion est très voisin dans les deux lots (*voir* tableau I). Les animaux se trouvent donc au même niveau nutritionnel et la variable que représente l'appétence est éliminée. Nous avons procédé à une expérience de libre choix en offrant simultanément et *ad libitum* le régime de base et la ration enrichie. L'essai porte sur trois lots de 5 rats et le choix est rapporté à 100 g de nourriture consommée. Voici les résultats :

Consommation pour 100 *g de nourriture ingérée.*

	Régime	
	de base.	à l'auréomycine.
Lot I	41 g	59 g
» II	48	52
» III	49	51
Moyennes	46	54

Malgré une légère tendance en faveur de la ration avec antibiotique, on ne saurait parler d'une différence fondamentale dans l'attrait qu'exercent les deux nourritures.

Croissance et bilan d'azote. — Le tableau I rassemble les valeurs expérimentales moyennes obtenues sur deux groupes de 5 rats représentatifs des lots.

TABLEAU I.

	Lot	
	témoin.	à l'auréomycine.
Ingesta secs par rat (g)	316	325
Gain de poids moyen (g)	18,8	26,5
Indice de consommation	16,8	12,3
C. U. D. azoté (*)	87,8	89,7
C.R. azoté (**)	46,7	43,2
Bilan azoté (***)	41	38,8

(*) $\frac{\text{N ingéré - N fécal}}{\text{N ingéré}} \times 100$.

(**) $\frac{\text{(N ingéré - N fécal) - N urinaire}}{\text{N ingéré - N fécal}} \times 100$.

(***) $\frac{\text{N retenu}}{\text{N ingéré}} \times 100$.

On voit de suite la disparité des effets de l'auréomycine selon qu'on les envisage sous l'angle du développement pondéral ou sous celui du métabolisme azoté. D'un côté une influence notable : 40 % d'augmentation dans la vitesse de croissance et 37 % d'amélioration de l'indice de consommation. De l'autre, aucune élévation de l'anabolisme protidique; bien au contraire, on observe une diminution du coefficient de rétention (C. R.) et du bilan d'azote.

Analyse des carcasses. — Nous avons utilisé la méthode des animaux de référence pour connaître la quantité d'azote contenue dans les rats au début de l'expérience. On sacrifie donc 5 rats de 36 g et, après minéralisation totale, on dose l'azote qu'ils renferment. En fin d'expérience, c'est-à-dire après 63 jours de régime contrôlé, on effectue le même dosage sur tous les animaux des deux lots. En confrontant les taux de croissance et l'azote des carcasses, on peut connaître la part que représentent les protéines dans un gain de poids donné. Le tableau II donne les éléments de ce calcul par animal.

Notre raisonnement est, dès lors, le suivant : le gain de poids des rats placés au régime de base, soit 18,8 g (54,8-36), correspond à un emmagasinement de 470 mg d'azote; en absence d'auréomycine il y a donc fixation de 25 mg d'azote par gramme de gain de poids (470 : 12,8). Les rats recevant l'antibiotique ont un gain de poids supplémentaire égal à 7,7 g, ce qui correspond à un gain d'azote supplémentaire de 130 mg;

chaque gramme de poids vif ainsi gagné en supplément ne correspond plus qu'à une fixation de 16,8 mg d'azote (130 : 7,7). C'est la preuve évidente que le bénéfice pondéral provoqué par l'auréomycine porte sur autre chose que le tissu protéique. Ces nouveaux résultats confirment donc pleinement, bien que de manière indirecte, l'hypothèse que nous croyons déjà avoir démontrée, à savoir que l'effet de croissance de l'auréomycine se traduit essentiellement par un engraissement précoce, alors que la protéinogenèse diminue. Le phénomène est trop fin pour être décelé par des simples comparaisons entre la composition des carcasses. Pour le mettre en évidence, il faut analyser le gain de poids supplémentaire provoqué par les antibiotiques et le traduire en gains d'eau, de protides, de lipides, de cendres, etc. On prend comme témoin l'analyse du gain de poids réalisé avec la ration sans antibiotique et c'est la seule manière de savoir si tous les constituants corporels participent à l'effet de croissance des antibiotiques. Nous pouvons affirmer que ce n'est pas le cas pour les protéines.

TABLEAU II.

	Lot		
	témoin.	à l'auréomycine.	
Départ de l'expérience :			
Poids vif (g)	36	36	
N par gramme de poids vif (mg)	27,5	27,5	
N total par rat (mg)	990	990	
Fin de l'expérience :			
Poids vif (g)	54,8	62,5	
N par gramme de poids vif (mg)	26,7	25,5	
N total par rat (mg)	1 460	1 590	
Gains en cours d'expérience :			
Poids vif (g)	18,8	26,5	
Différence (g)			+ 7,7
Gain d'azote (mg)	470	600	
Différence (mg)			+130

Nos conclusions se limitent d'ailleurs au cas du Rat placé à un régime hypoprotéique qui, par lui seul, tend déjà à diminuer la teneur azotée des carcasses comme le montre l'azote calculé par gramme de rat (*voir* tableau II). Il pourrait en être autrement avec d'autres espèces animales et d'autres types de ration.

(*) Séance du 21 octobre 1957.
(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1071.
(2) C. CALET et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1370.
(3) C. CALET, *Arch. Zootechn.*, n° **1**, 1956 p. 5-59 et n° **2**, p. 111-160.
(4) *J. Nutrit.*, **60**, 1956, p. 97.

(*Laboratoire de Biochimie de la nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Détermination du sexe parmi les descendants d'exconjugants dans la variété II de* Paramaecium caudatum. Note de M. **Émile Vivier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La détermination du sexe chez les caryonides issus de la descendance de couples CD (variété II) de *Paramaecium caudatum* a montré que le sexe était en rapport, non avec le caryonide, mais avec l'exconjugant.

Les études de Sonneborn et de son école sur *Paramaecium aurelia* ont montré que, dans cette espèce, le sexe des descendants d'un couple était déterminé par le macronoyau. C'est à cette notion que correspond l'unité de culture appelée caryonide. Tous les individus d'un caryonide ont un macronoyau qui provient de la division du même macronoyau; chez *Paramaecium aurelia*, après la conjugaison, le syncaryon se divise deux fois dans l'exconjugant et, des quatre produits de cette division, deux deviennent des macronoyaux; à la première division de cet exconjugant, les deux macronoyaux se séparent et passent chacun dans un individu-fils. Cet individu-fils, qui possède un macronoyau nouvellement formé, est alors le point de départ du caryonide. Donc, à partir d'un exconjugant de *P. aurelia*, on obtient deux caryonides par isolement des individus de la première division. Or Sonneborn a montré que ces caryonides peuvent être, soit tous les deux du même sexe que l'exconjugant dont ils proviennent, soit tous les deux du sexe opposé, soit l'un d'un sexe et l'autre du sexe opposé.

Il était intéressant de vérifier si les mêmes faits se reproduisent chez *Paramaecium caudatum*. Des auteurs qui ont étudié la sexualité chez cette espèce (Gilman, Hiwatashi, Chen), seul ce dernier a publié quelques résultats à ce sujet [1], lesquels s'accordent d'ailleurs avec ceux de Sonneborn sur *P. aurelia*. Mais les études de Chen ne semblent pas avoir été très rigoureuses; elles comportent de plus une erreur au départ : en effet, Chen sépare, pour étude, seulement les deux individus provenant de la première division d'un exconjugant et considère ces individus comme point de départ du caryonide. Mais, chez *P. caudatum*, le syncaryon de l'exconjugant se divise trois fois et, des huit noyaux obtenus, quatre se transforment en macronoyaux; par suite, il faut séparer les individus des deux premières divisions pour obtenir un animal pourvu d'un seul macronoyau nouvellement formé, point de départ du caryonide. C'est-à-dire qu'un seul exconjugant de *P. caudatum* donne naissance à quatre caryonides et non à deux comme chez *P. aurelia*.

J'ai donc entrepris une série d'expériences sur ce sujet en utilisant des individus provenant de clones de la variété II, obtenue précédemment [4]. 80 couples provenant du mélange d'individus de type C (souche *Vi* 11)

et de type D (souche *Vi* 10) ont été isolés. Les descendants des deux premières divisions des exconjugants ont été séparés et repérés comme l'indique le tableau.

Exemple d'isolement et de repérage des caryonides à partir d'un couple.

N° du couple.	Exconjugants.	Individus de 1re division.	Individus de 2e division.	Caryonide.
1	$1\,a$	$1\,a_1$	$1\,a_1\alpha$	*id.*
			$1\,a_1\beta$	»
		$1\,a_3$	$1\,\alpha_2\alpha$	»
			$1\,a_2\beta$	»
	$1\,b$	$1\,b_1$	$1\,b_1\alpha$	»
			$1\,b_1\beta$	»
		$1\,b_2$	$1\,b_2\alpha$	»
			$1\,b_2\beta$	»

Les individus ainsi obtenus à la deuxième division de l'exconjugant sont alors élevés en salières d'abord, en tubes à essais ensuite, jusqu'à obtention d'une population suffisante ; lorsque les conditions pour la réalisation de la conjugaison sont obtenues, des essais sont effectués par mélanges avec les clones parentaux, pour la détermination du sexe. Sur les 640 caryonides prévisibles dans l'expérience (8 × 80), 203 seulement ont été obtenus, les autres étant morts au cours des élevages ; cette forte mortalité (environ 2/3) n'est pas anormale car les exconjugants sont fragiles, de même que les individus issus des premières divisions (tant que la régulation nucléaire n'est pas complète) ; de plus, elle n'est certainement pas systématique et n'affecte pas des caryonides déterminés car, dans de nombreux cas, les quatre caryonides d'un même exconjugant ont été obtenus, et, dans trois cas, les huit caryonides descendants d'un couple ont pu être élevés jusqu'aux essais de détermination du sexe. Sur ces 203 clones obtenus, 158 ont donné des réactions d'agglomération et de conjugaison normale avec les clones parentaux au bout de 3 à 6 semaines de culture ; les 45 restants n'ont encore donné aucune réaction après 3 mois.

Dans tous les cas où le sexe a pu ainsi être déterminé, *les caryonides provenant d'un même exconjugant se sont révélés être du même sexe, et les caryonides provenant du conjoint se sont révélés être du sexe opposé*, mis à part trois cas où tous les caryonides provenant des deux conjoints ont été tous du même sexe.

Ainsi il apparaît que, chez *P. caudatum*, le sexe n'est pas en rapport avec le caryonide, mais avec l'exconjugant : il n'y a pas de différence de sexe entre caryonides provenant d'un même exconjugant. Le cas où tous les

caryonides de trois couples sont du même sexe peut s'interpréter aisément en admettant qu'il s'agissait de couples « selfing », c'est-à-dire formés par l'union d'individus de même type; c'est d'autant plus vraisemblable que ces caryonides se sont montrés être de type C et que, dans les cultures parentales le « selfing » n'apparaissait que parmi les individus de ce même type. Le cas des 45 clones encore indéterminés a peu de chances de venir infirmer les conclusions précédentes car ils sont formés par tous les descendants vivants de quelques couples; ce fait serait peut-être plutôt à rapprocher d'une observation déjà signalée ([3]) : lors de la recherche des types-sexuels à partir de Paramécies prises directement dans la nature, il y a toujours un certain nombre de clones qui ne se conjuguent pas par mélange : l'hypothèse avait été émise qu'il pouvait s'agir d'animaux d'un autre type, d'une autre variété; ici il est bien probable que cette explication n'est pas valable, malgré une observation de Y. T. Chen dans ce sens, d'ailleurs mise en doute par T. M. Sonneborn ([2]); l'explication de cette non-réactivité ne peut donc, pour l'instant, être fournie.

Ces résultats s'opposent à ceux de Y. T. Chen cités au début. Néanmoins, avant de pouvoir les généraliser, il est nécessaire de vérifier s'il en est de même chez d'autres souches de la même variété, et chez les autres variétés connues dans cette espèce. S'ils se confirment, comme des essais partiels le laissent entrevoir, ces résultats poseront le problème du déterminisme du sexe chez *Paramaecium caudatum*; ce déterminisme pourrait alors s'expliquer par des hypothèses différentes de celles émises par Sonneborn pour *Paramaecium aurelia*.

([1]) Y. T. Chen, *Amer. Nat.*, 78, 1944, p. 333-340.
([2]) *Adv. in Genetics*, 1, 1947, p. 342.
([3]) E. Vivier, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 80, 1955, p. 163-170.
([4]) E. Vivier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3118.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

BIOLOGIE. — *Étude du phototropisme des Noctuides (Lépidopt.). Influence de la longueur d'onde à énergie égale.* Note de M. Claude Dufay, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Pour un même éclairement énergétique d'environ 0,14 W/m², la lumière verte provoque des réactions phototropiques plus nombreuses et plus rapides, sur les Noctuelles étudiées, que la lumière bleue ou la lumière jaune. Lorsque l'éclairement baisse, c'est la lumière bleue qui devient plus attractive que les autres.

L'étude de l'influence de l'éclairement sur le phototropisme de *Triphæna pronuba* L. et *Phlogophora meticulosa* L., effectuée pour diverses radiations

à peu près monochromatiques montre comment varie, en fonction de la longueur d'onde, la proportion de papillons réagissant à des éclairements énergétiques égaux. Suivant la même méthode expérimentale, nous avons examiné aussi les réactions à des lumières monochromatiques de quelques autres espèces : *Amathes c-nigrum* L., *Pachetra leucophæa* Schiff., *Mamestra w-latinum* Hfn. et *Mythimna vitellina* Hb.

Pour cinq de ces six Noctuelles étudiées, les résultats des expériences faites avec un éclairement énergétique voisin de 0,14 W/m² [1], sont bien concordants : le taux de réaction (c'est-à-dire la proportion du nombre de papillons allant à la lumière) est plus élevé en lumière verte (0,50 à 0,55 μ) qu'en lumière bleue (0,40 à 0,50 μ) ou jaune (0,55 à 0,60 μ); il est très faible en rouge (0,60 à 0,70 μ). C'est ce qui ressort nettement du tableau ci-dessous où sont inscrits les pourcentages de réactions phototaxiques observées :

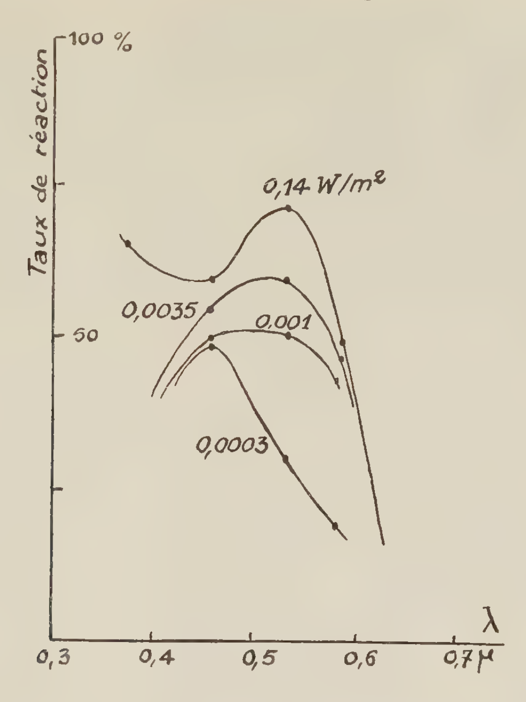
	Proche ultraviolet (0,365 μ).	Bleu (0,40-0,50 μ).	Vert (0,50-0,55 μ).	Jaune (0,55-0,60 μ).	Rouge (0,60-0,70 μ).
Pronuba	65 %	60 %	70 %	50 %	–
c-Nigrum	–	50	85	60	15 %
Leucophæa	–	50	65	55	20
w-Latinum	–	90	75	60	10
Vitellina	–	50	80	30	0
Meticulosa	–	80	95	80	0

Seule, *Mamestra w-latinum* Hfn. a un taux de réaction plus élevé en bleu qu'en vert. Pour toutes les autres noctuelles, le pourcentage de réactions en bleu est égal ou peu supérieur à celui obtenu en jaune. *Triphæna pronuba* L., seule espèce soumise au rayonnement ultraviolet, a donné, dans cette région spectrale, un taux intermédiaire entre ceux évalués en vert et en bleu.

En recommençant sur *Triphæna pronuba* L. et *Phlogophora meticulosa* L. les mêmes expériences avec des éclairements énergétiques décroissants, nous constatons que la proportion du nombre de papillons allant à la lumière diminue davantage en lumière verte qu'en lumière bleue. La figure ci-jointe, relative à *Triphæna pronuba* L., montre que la proportion est sensiblement la même en bleu, en vert et en jaune quand l'éclairement énergétique est de l'ordre de 10^{-3} W/m². En même temps le taux de réaction s'abaisse dans le proche ultraviolet, et pour des éclairements plus faibles, son maximum se produit dans le bleu. La même étude faite dans le spectre visible sur *Phlogophora meticulosa* apporte des résultats semblables.

Ce déplacement du plus grand nombre de réactions phototaxiques vers les plus courtes longueurs d'onde du visible lorsque l'éclairement baisse a déjà été observé sur la Drosophile [2] et est à rapprocher du phénomène de Purkinje.

A énergie égale (de l'ordre de 0,14 W/m²), le temps de latence moyen diffère aussi d'une bande spectrale à l'autre et semble présenter un minimum en lumière verte (observé sur quatre des six espèces étudiées). Il varie d'une manière différente pour les diverses radiations quand l'éclairement diminue,



mais, chez *Triphæna pronuba* L., il reste toujours plus court en vert qu'en bleu ou qu'en jaune, quel que soit l'éclairement. Dans le proche ultraviolet, il est du même ordre de grandeur qu'en vert, mais seulement quand l'éclairement est relativement fort (supérieur à 0,14 W/m²). Dans le cas de *Phlogophora meticulosa* L., le temps de latence augmente bien plus vite en jaune et en vert qu'en bleu quand l'éclairement décroît.

(1) Nous évaluons les éclairements énergétiques en watts par mètre carré, à partir des éclairements mesurés en lux en lumière blanche, en adoptant pour notre lampe à filament de tungstène l'efficacité lumineuse spécifique 10 lm/W (Ch. Fabry, *Introduction générale à la photométrie*, Paris, 1927, p. 148).

(2) M. Fingerman et F. A. Brown, *Science*, 116, 1952, 30-07.

(*Observatoire de Haute-Provence, Saint-Michel-l'Observatoire, Basses-Alpes.*)

BIOLOGIE. — *Structure submicroscopique de la collerette des choanocytes d'Éponges.* Note (*) de MM. **Raymond Rasmont, Jean Bouillon, Paul Castiaux** et **Gaston Vandermeersche**, transmise par M. Paul Brien.

Dans les collerettes relativement grandes des choanocytes d'Éponges calcaires, G. Bidder (1) avait signalé, dès 1896, la présence de bâtonnets

parallèles. L'existence de cette structure fut ultérieurement niée par plusieurs auteurs, confirmée par d'autres, notamment H. De Saedeleer ([3]) et O. Dubosq et O. Tuzet ([5]). Dans les collerettes beaucoup plus petites des choanocytes d'Éponges siliceuses, ce n'est que tout récemment que E. F. Kilian ([8]) put démontrer l'existence d'une « structure fibrillaire ». Cet auteur a observé *in toto*, au microscope électronique, des choanocytes dilacérés et fixés de *Spongillidæ*. Il signale cependant que les fixateurs utilisés ont provoqué une forte contraction des collerettes.

H. De Saedeleer ([3]) est le seul, parmi ces auteurs, à avoir considéré la collerette des choanocytes d'Éponges calcaires comme une nasse, formée de la juxtaposition étroite de tentacules. Tous les autres admettent que les bâtonnets sont englobés dans une lame hyaline dont elles assureraient le soutien et, peut-être, la contractilité.

Nous avons cherché à résoudre le problème par l'examen, au microscope électronique, de coupes ultra-fines de la *Spongillide*, *Ephydatia fluviatilis*. La fixation fut faite au peroxyde d'osmium à 2 %, tamponné à pH 7,4.

La figure 1 montre que la collerette est constituée d'environ 30 à 40 tentacules cytoplasmiques. Ces tentacules mesurent sur nos coupes 0,10 à 0,15 μ de diamètre. Ils sont nettement hétérogènes, constitués d'une gaine osmiophile entourant un axe plus clair. En coupe, la gaine osmiophile paraît elle-même entourée d'un halo qui représente, sans doute, une pellicule superficielle moins dense. Peut-être faut-il voir, dans cette dernière, le « rhéoplasme » [E. F. Kilian ([8])] qui engluerait les particules nutritives. Il se pourrait alors que dans certaines fixations, ou dans des choanocytes simplement séchés (Kilian), ce rhéoplasme soude les tentacules et soit ainsi responsable de l'aspect continu de la collerette.

Les tentacules ne présentent, au niveau de leur insertion dans le cytoplasme, aucun organite spécial (*fig.* 2). Par leur structure et leur diamètre, ils rappellent les micro-villosités observées à la surface de cellules ciliées de divers tissus d'Invertébrés, notamment des cellules intestinales de Vers de terre [J. Bouillon, P. Semal et G. Vandermeersche ([2])].

Les tentacules paraissent clairement former la collerette à eux seuls. Ils laissent entre eux des espaces de même largeur que leur diamètre. A aucun endroit nous ne les voyons enveloppés dans une membrane commune. Cependant, il semble qu'une brève palmure, plus ou moins perforée puisse unir la base de plusieurs tentacules voisins, qui apparaissent libres sur le reste de leur longueur. De telles anastomoses existent d'ailleurs entre les micro-villosités de cellules branchiales d'Anodontes ([2]).

Rappelons que la collerette des *Choanoflagellés* a été expliquée par la confluence d'axopodes péri-flagellaires, analogues à la nasse axopodiale des *Chrysomonadines Cyrtophorinæ* et, qu'après fixation, elle apparaît même, chez certaines espèces, sous l'aspect de bâtonnets cytoplasmiques

distincts, mais réunis à leur base par une palmure circulaire. Les figures publiées par E. F. Kilian ([8]) montrent, en outre, une grande similitude entre la collerette des choanocytes et des *Chonoflagellés*.



Fig. 1. — Ultra-coupe transversale dans la collerette de deux choanocytes d'*Ephydatia*.

Fig. 2. — Ultra-coupe tangentielle dans la collerette d'un choanocyte d'*Ephydatia*.

Il est possible qu'à l'échelle de l'ultrastructure, la signification cytologique de la collerette apparaisse plus clairement et permette de choisir entre les nombreuses hypothèses phylogéniques que cet organite a suscitées.

La figure 2 montre, à la base et à l'extérieur de la collerette de tentacules, des languettes cytoplasmiques qui évoquent les pseudopodes préhensiles décrits chez les *Choanoflagellés* par H. De Saedeleer ([4]). Le rôle éventuel que ces pseudopodes pourraient ici jouer dans l'ingestion de particules alimentaires reste à démontrer. Compte tenu de la structure discontinue de la collerette, nous serons d'ailleurs amenés à réexaminer l'hypothèse généralement admise concernant son fonctionnement [E. F. Kilian ([7])]. Il semble qu'il faudra voir dans la collerette, non plus un simple piège

gluant, mais une véritable nasse posée dans le courant d'eau provoqué par le mouvement du flagelle.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

(1) *J. Micr. Sc.*, 38, 1896, p. 9.

(2) Communication personnelle, 1957.

(3) *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 60, 1929, p. 16.

(4) *Rec. Inst. Zool. Torley-Rousseau*, 2, 1929, p. 241.

(5) *C. R. Soc. Biol.*, 129, 1938, p. 296.

(6) A. Hollande, in *Traité de Zoologie* de P.-P. Grassé, I, (1), 1952, p. 579.

(7) *Z. vergl. Physiol.*, 34, 1952, p. 407.

(8) *Ber. Oberhessischen Ges. Natur. und Heilkunde, Neue Folge, Naturwissenschaftl, Abt.*, 27, 1954, p. 85.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réduction des nitrates et assimilation du glucose par* Chlorella pyrenoidosa. Note (*) de MM. **Minh-Nguy Thang** et **Bernard Lubochinsky**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) que la disparition du glucose est plus importante en présence de nitrates qu'en leur absence. Le glucose nécessaire à la réduction des nitrates suivant l'équation

$$\text{(A)} \qquad \frac{1}{3}C_6H_{12}O_6 + NO_3H = NH_3 + 2CO_2 + H_2O$$

ne constitue cependant qu'une partie de l'excès du glucose consommé ou « extraglucose ». L'autre partie que nous appellerons « glucose excédentaire » a fait l'objet d'une étude dont les résultats sont relatés ci-dessous.

Conditions expérimentales. — Ce sont celles précédemment décrites (1). Les expériences sont faites à l'obscurité, avec des chlorelles provenant d'une culture proliférante de 24 h mises en suspension dans leur milieu privé de nitrates.

Résultats. — 1° Nous avons constaté que si la présence de nitrates provoque une consommation accrue de glucose, celle-ci se poursuit après que les nitrates ont totalement disparu du milieu d'incubation (*figure*). De plus, on observe dans toutes les expériences avec ou sans nitrates l'existence dans la consommation du glucose d'une phase de latence qui peut atteindre une heure. C'est cette phase de latence qui explique la variation de pente dans toutes les droites après la première heure.

2° L'extraglucose peut se diviser en deux parties : la première correspond à l'équation (A) et dépend de la quantité de nitrates réduits, la seconde représente ce que nous appelons le « glucose excédentaire ». Sa valeur croît d'abord avec la concentration de nitrates, puis tend à devenir constante (tableau I).

3° Un minimum de nitrates présents au début de l'expérience est nécessaire à la production du glucose excédentaire. Ce minimum est variable mais se

situe toujours dans nos conditions expérimentales entre 0,5 et 1,0 μmol. Le glucose excédentaire n'apparaît qu'au-delà de ce seuil (tableau I).

TABLEAU I.

Chlorelles : 30 μl; volume : 2,8 ml; temps : 150 mn.
Les résultats de mesures exprimés en micromolécules pour le volume total.

Glucose initial	15	15	15	15	15
Nitrate initial	0	0,4	0,8	1,4	5,0
NO_3 réduit	0	0,4	0,8	1,4	1,7
Glucose disparu	6,27	6,45	7,05	7,40	7,52
Extraglucose	–	0,18	0,78	1,13	1,25
Glucose excédentaire	–	0,05	0,52	0,65	0,68

4° Non seulement il faut un minimum de nitrates présents au départ, mais en présence d'une autre source d'azote comme NH_3 il n'y a pratiquement pas d'extraglucose formé tant que la réduction des nitrates n'a pas commencé. Cette réduction apparaît avec la disparition de NH_3 du milieu en même temps qu'apparaît l'extraglucose (tableau II).

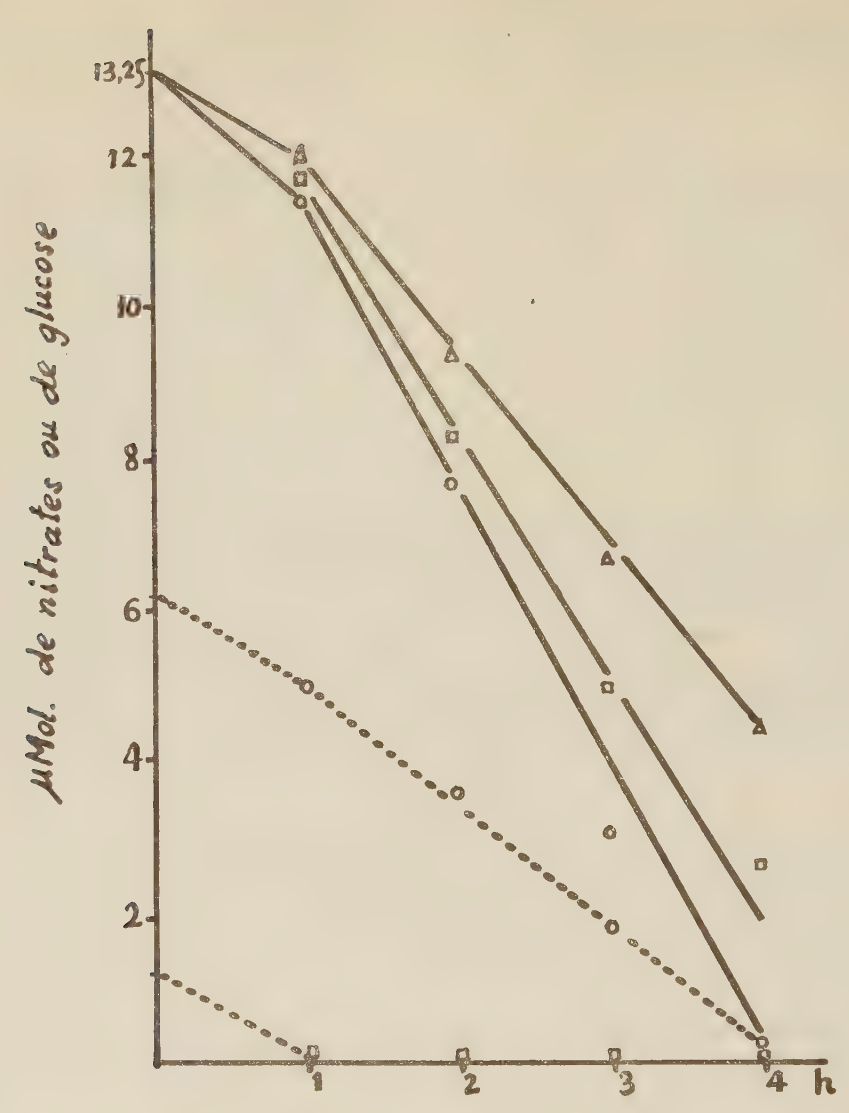
Divers auteurs avaient signalé l'absorption préférentielle de NH_3 par les chlorelles dans un mélange de $NH_3 + NO_3$ et le fait que l'assimilation de NH_3 ne modifie pas la respiration des chlorelles ([2]), ([3]). Nous voyons que cette assimilation est sans influence sur le métabolisme du glucose.

TABLEAU II.

Chlorelles : 30 μl; volume : 2,8 ml; temps : 120 et 240 mn.
Le milieu d'expérience est additionné d'un tampon phosphate à pH 5,0; sa concentration finale : M/30.
Les résultats de mesures sont exprimés en μmol/2,8 ml.

Expérience...		1.	2.	3.	4.
Glucose initial		13	13	13	13
NO_3 initial		0	1,2	3,0	0
NH_3 initial		0	0	2,0	4,0
Disparu en 2 h	NO_3	–	1,2	0,2	–
	NH_3	–	0	2,0	2,12
	glucose	3,40	4,12	3,28	3,52
Extraglucose		–	0,72	0	0,12
Disparu en 4 h	NO_3	–	0	1,32	0
	NH_3	–	0	0	1,88
	glucose	9,86	12,73	12,04	10,22
Extraglucose		–	2,87	2,18	0,36

La discordance apparente entre l'extraglucose des premières heures de l'expérience 2 dont la valeur est 0,72 pour une disparition de nitrates de 1,2 μmol et des dernières heures de l'expérience 3 dont la valeur est 2,18 pour 1,32 μmol de nitrates réduits s'explique par l'existence de la phase de latence que nous avons signalée. Cette phase existe dans l'expérience 2 (deux premières heures), elle n'existe plus dans l'expérience 3 (deux dernières heures).



En trait plein : Courbes de disparition du glucose.
En pointillé : Courbes de réduction des nitrates.
△ en absence de nitrates;
□ en présence de 1,2 μmol de nitrates;
○ en présence de 6,15 μmol de nitrates.

Conclusion. — Le processus de réduction et d'assimilation des nitrates en présence de glucose s'accompagne de variations dans le métabolisme glucidique. Nous poursuivons l'étude des produits intermédiaires.

(*) Séance du 21 octobre 1957.

[1] M. N. Thang et B. Lubochinsky, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1680.

[2] R. Pratt et J. Fong, *Amer. J. Bot.*, 27, 1940, p. 735.

[3] M. Cramer et J. Myers, *J. Gen. Physiol.*, 32, 1948, p. 93.

(*Service de Chimie biologique, Institut de Biologie physicochimique.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chimie des acides mycoliques. Synthèses de deux cétones aliphatiques ramifiées à longues chaînes* [1]. Note de MM. **Raoul Toubiana** et **Jean Asselineau**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La synthèse et quelques propriétés d'une cétone $C_{55}H_{110}O$ (II) et d'une β-dicétone $C_{63}H_{124}O_2$ (VIII) sont décrites.

Plusieurs acides mycoliques, isolés de souches humaines de Bacille tuberculeux, ont fait l'objet d'une étude chimique détaillée [2]. La dégradation oxydative de ces acides peut conduire à des dicétones $C_{86}H_{170}O_2 \pm 5\,CH_2$ qui par oxydation ultérieure donnent, soit un céto-acide stable $C_{60}H_{118}O_3 \pm 3\,CH_2$, soit une monocétone $C_{60}H_{120}O \pm 3\,CH_2$. Les dosages de C-méthyle montrent que tous ces produits de dégradation possèdent un squelette ramifié.

Pour poursuivre l'étude de ces produits de dégradation, il est devenu souhaitable de pouvoir disposer de « modèles » de cétones aliphatiques ramifiées à longues chaînes. Dans ce but, nous avons synthétisé une monocétone α-ramifiée $C_{55}H_{110}O$ (II), et une dicétone-1.3 ramifiée en 2, $C_{63}H_{124}O_2$ (VIII).

DL-*hexadécyl*-19 *nonatriacontanone*-20 (II). — La réaction de Guerbet effectuée sur l'octadécanol-1 selon Sulzbacher [3] nous a fourni le DL-hexadécyl-2 eicosanol-1 (I), F 43-45° ($C_{36}H_{74}O$, calculé %, C 82,68; H 14,26; trouvé %, C 82,44; H 14,17); parmi les produits secondaires de la réaction, nous avons isolé un hydrocarbure insaturé, $C_{36}H_{72}$, F 48-55° (mélange possible d'isomères) [$C_{36}H_{72}$, P. M. 505; calculé %, C 85,62; H 14,37; trouvé %, P. M. (Rast) 496, C 85,41; H 14,44], et un hydrocarbure saturé, $C_{54}H_{110}$, F 36-37° (vraisemblablement III) [$C_{54}H_{110}$ P. M. 759, calculé %, C 85,40; H 14,60; 1 (C) — CH_3 1,98; trouvé %, P. M. (Rast) 736, C 85,70; H 14,30; (C) — CH_3 6,6]. L'alcool en C_{36} a été oxydé en *acide* DL-*hexadécyl*-2 *eicosanoïque;* F 66-67° ($C_{36}H_{72}O_2$, P. M. 536, calculé %, C 80,52; H 13,52; trouvé %, P. M. (titrage) 519, C 80,61; H 13,55) qui, par synthèse malonique, a été transformé en DL-*hexadévyl*-19 *nonatriacontanone*-20 (II) [4], poudre amorphe, F 44-45° ($C_{55}H_{110}O$, calculé %, C 83,89; H 14,08; trouvé %, C 83,43; H 14,18); *oxime*, F 67-68° ($C_{55}H_{111}ON$, calculé %, C 82,32; H 13,94; N 1,75; trouvé %, C 82,39; H 13,70; N 1,84).

DL-*eicosanyl*-21 *tritétracontanedione*-20.22 (VIII). — L'acétoxy-acide $C_{46}H_{90}O_4$ (IV), préparé selon [5], a été transformé par synthèse malonique en acétoxy-cétone (V) [4], F 65-67° ($C_{65}H_{128}O_3$, calculé %, C 81,45; H 13,45; trouvé %, C 81,54; H 13,75) qui perd facilement une molécule d'acide acétique pour donner la cétone α.β-insaturée (VI), F 57-59° (spectre ultraviolet : λ_{max} 230 mμ, ε = 15 200 [hexane]). La réduction de l'acétoxy-cétone (V) par $LiAlH_4$ fournit un mélange de substances d'où nous avons isolé, entre autres,

l'*eicosanyl*-21 *tritétracontène*-21 *ol*-20 ([4]) F 55° ($C_{63}H_{126}O$, calculé %, C 84,10; H 14,12; trouvé %, C 83,77; H 14,15) et un *diol*-1.3 (VII) ([4]), F 64-65° (mélange possible de stéréoisomères) ($C_{63}H_{128}O_2$, calculé %, C 82,44; H 14,06; trouvé %, C 82,41; H 14,11). Par oxydation de ce diol par CrO_3-pyridine ([6]), nous avons obtenu une fraction cétonique, F 58-59°, consistant en β-dicétone cherchée (VIII) ([4]), encore légèrement impure ($C_{63}H_{124}O_2$, calculé %, C 82,82; H 13,68; trouvé %, C 82,20; H 13,47), spectre ultraviolet : λ_{max} 292 mμ, ε = 1800 (hexane). Cette β-dicétone a fourni une *dioxime*, F 63-66° ($C_{63}H_{126}O_2N_2$, calculé %, C 80,18; H 13,46; N 2,97; trouvé %, C 80,41; H 13,51; N 2,65).

La très faible absorption ultraviolette présentée par notre préparation de dicétone (VIII) est en accord avec les résultats de P. Rumpf et R. La Rivière ([7]) concernant la diminution de l'énolisation de dicétones-1.3 aliphatiques par substitution en 2. Le déplacement anormal du maximum d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans notre cas, est vraisemblablement dû à la présence d'une petite quantité d'un dérivé métallique de la forme énolique (ce qui serait en accord avec la trop faible teneur en C, H de notre préparation). Des essais sont en cours pour synthétiser une β-dicétone ramifiée de ce type par une autre voie.

$C_{18}H_{37}-CH(C_{16}H_{33})-CH_2OH$ (I)

$C_{18}H_{37}-CH(C_{16}H_{33})-CO-C_{19}H_{39}$ (II)

$C_{18}H_{37}-CH(C_{16}H_{33})-CH_2-CH(C_{16}H_{33})-CH_3$ (III)

$C_{21}H_{43}-CH(O-COCH_3)-CH(C_{20}H_{41})-COOH$ (IV)

$C_{21}H_{43}-CH(O-COCH_3)-CH(C_{20}H_{41})-CO-C_{19}H_{39}$ (V)

$C_{21}H_{43}-CH=C(C_{20}H_{41})-CO-C_{19}H_{39}$ (VI)

$C_{21}H_{43}-CH(OH)-CH(C_{20}H_{41})-CH(OH)-C_{19}H_{39}$ (VII)

$C_{21}H_{43}-CO-CH(C_{20}H_{41})-CO-C_{19}H_{39}$ (VIII)

([1]) 46e *communication sur les Constituants des Mycobactéries*; 45e *comm.*, *voir* ([8]).

([2]) J. Asselineau et E. Lederer, *Ciba Foundation Symposium on experimental tuberculosis*, London, 1955, p. 14,

([3]) M. Sulzbacher, *J. Appl. Chem.*, 5, 1955, p. 637.

([4]) Le spectre infrarouge de ce composé est en accord avec la structure proposée.

(5) J. Polonsky et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 504.
(6) G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler et L. H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 422.
(7) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 902.
(8) E. Vilkas, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 588.

(*Institut de Biologie physicochimique*, 13, *rue Pierre Curie*, *Paris*, 5e).

PARASITOLOGIE. — *Développement expérimental de larves de* Phasiinæ (Diptera Larvævoridæ) *chez un hôte non spécifique* (1). Note de M. **Claude Dupuis**, présentée par M. Louis Fage.

La réussite expérimentale d'infestations d'un Homoptère par des larves de *Phasiinæ* spécifiques d'Hétéroptères confirme qu'il convient de rechercher les causes de la cimicophagie de ces parasites dans la biologie des ♀♀ pondeuses plutôt que dans les exigences physiologiques des larves.

Les larves de *Phasiinæ* vrais ont toutes pour hôtes des Hémiptères Hétéroptères terrestres, sans autre exception établie que les cas de larves d'*Ectophasia* naturellement parasites d'imagos ♂♂ de leur propre espèce ou d'espèces du même groupe.

Comme je l'ai indiqué précédemment (2), cette exception suggère que la cimicophagie de ces Diptères dépend davantage de la phase maternelle de leur cycle de génération (♀♀ pondeuses) que de sa phase infantile (larves filles). Afin de vérifier cette hypothèse, j'ai effectué à la Station Expérimentale de Richelieu (Indre-et-Loire), en 1956 et 1957, des essais d'infestation d'un hôte non spécifique par des larves de *Phasiinæ*.

Quarante six œufs émis par des ♀♀ de *Phasiinæ* soumises à un choc asphyxique (acétate d'éthyle), ont été placés sur les côtés de l'abdomen ou sous les hanches postérieures d'autant d'imagos de l'Homoptère Membracide *Ceresa bubalus* F.

Le tableau ci-après indique l'identité et le sort ultérieur de ces œufs :

			Ectophasia	
	Gymnosoma sp. pl.	*Cystogaster globosa* F.	*rubra* Girschn.	*rostrata* Egg. (3).
Œufs non développés	3	1	3	6
» détachés de l'hôte	1	1	2	2
Larves I mortes dans l'œuf	2	1	1	6
» I » » l'hôte	1	–	1	–
» I vivantes dans l'hôte	1	–	4	4
» II » » »	–	–	–	6

Sur 17 larves ayant pénétré dans un *Ceresa*, 2 sont mortes dès le stade I, tandis que 9 larves I et 6 larves II vivaient encore à la mort de l'hôte. Tous les *Ceresa*, parasités *ou témoins*, sont morts beaucoup trop tôt

(9 à 10 jours en moyenne après le début des expériences) pour permettre l'obtention des larves III.

La dissection a montré que le parasitisme des larves de *Phasiinæ* chez *Ceresa* présente à peu près les mêmes caractères qualitatifs que leur parasitisme naturel chez les Hétéroptères, à savoir :

1° réaction cicatricielle de l'hôte au point de pénétration de la larve I, variable mais souvent discrète;

2° larves I libres dans l'abdomen ou le thorax de l'hôte et ne provoquant ni dommages ni réactions visibles;

3° durée du stade I égale à environ une semaine;

4° exuviation normale (la mue du stade I se retrouve dans le siphon respiratoire de la larve II ou à proximité);

5° fixation de la larve II à un carrefour trachéen thoracique de l'hôte, par un siphon respiratoire typique qui n'a provoqué que deux fois sur six une importante réaction locale de défense.

Sans comparer statistiquement, vu leur petit nombre, les infestations expérimentales de *Ceresa* à celles naturelles d'Hétéroptères, on remarquera que les unes et les autres ne diffèrent guère quantitativement; en effet :

1° le pourcentage élevé d'œufs expérimentaux non développés résulte apparemment du caractère artificiel de la ponte; 2° la proportion des œufs prématurément détachés des Hétéroptères dans la nature est inconnue; 3° la mortalité au stade I dans l'œuf atteint, dans la nature, le quart du nombre d'œufs observé, voire davantage selon les cas; 4° la mortalité des larves dans l'hôte paraît sensiblement identique chez les Hétéroptères et dans mes expériences.

Il semble donc établi que les larves de certains *Phasiinæ* puissent parasiter un Homoptère aussi bien que leurs hôtes normaux, et le stade même atteint par les parasites, dans la limite des présentes expériences, témoigne que leur *développement* ne dépend pas obligatoirement des Hétéroptères.

Ces faits confirment qu'il convient de rechercher les causes essentielles de la cimicophagie des *Phasiinæ* dans la biologie des ♀♀ pondeuses, plutôt que dans les besoins des larves.

(1) Contributions à l'étude des *Phasiinæ* cimicophages. XX.

(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 836.

(3) Les ♀♀ des deux espèces d'*Ectophasia*, provisoirement nommées *rostrata* Girschner et *rubra* Egger, et anciennement confondues sous le nom de *crassipennis* F., se distinguent par la lame médiane de l'appareil de ponte simplement courbée vers l'avant chez *rostrata* ou courbée vers l'avant puis légèrement redressée vers l'arrière (en forme de ς) chez *rubra*.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.